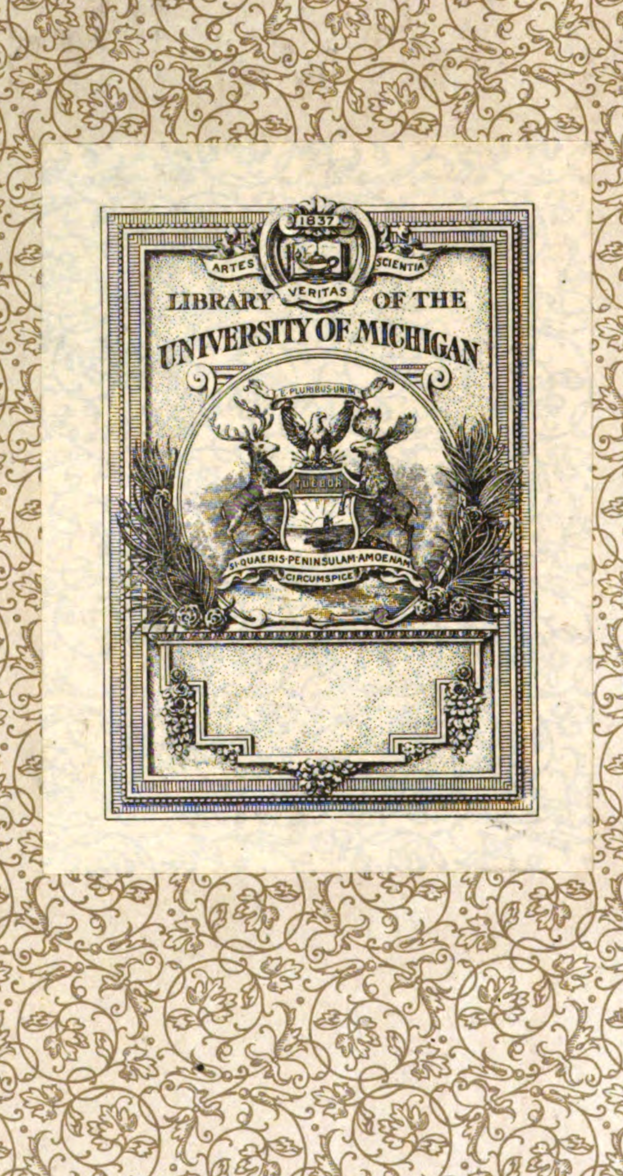
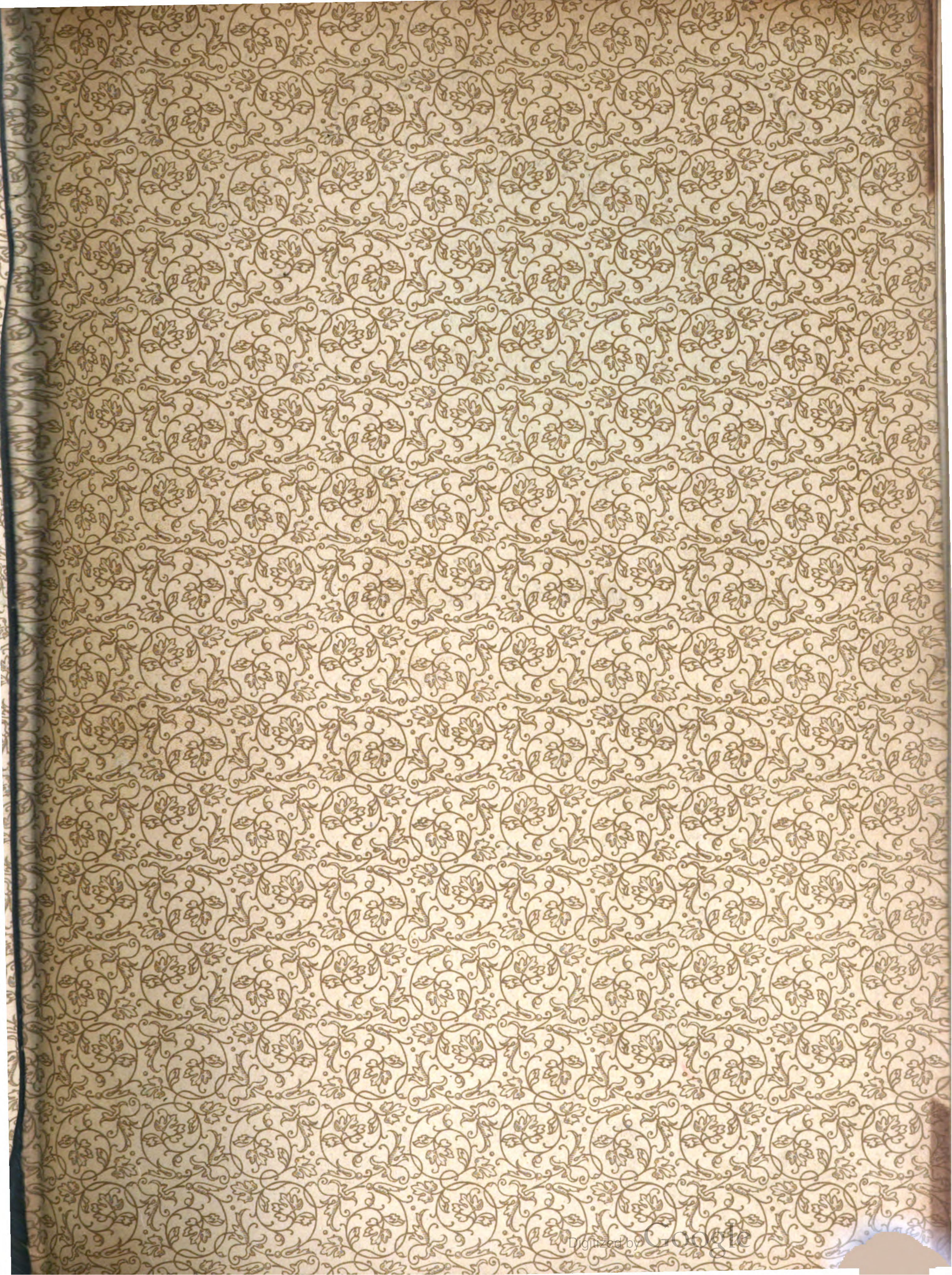
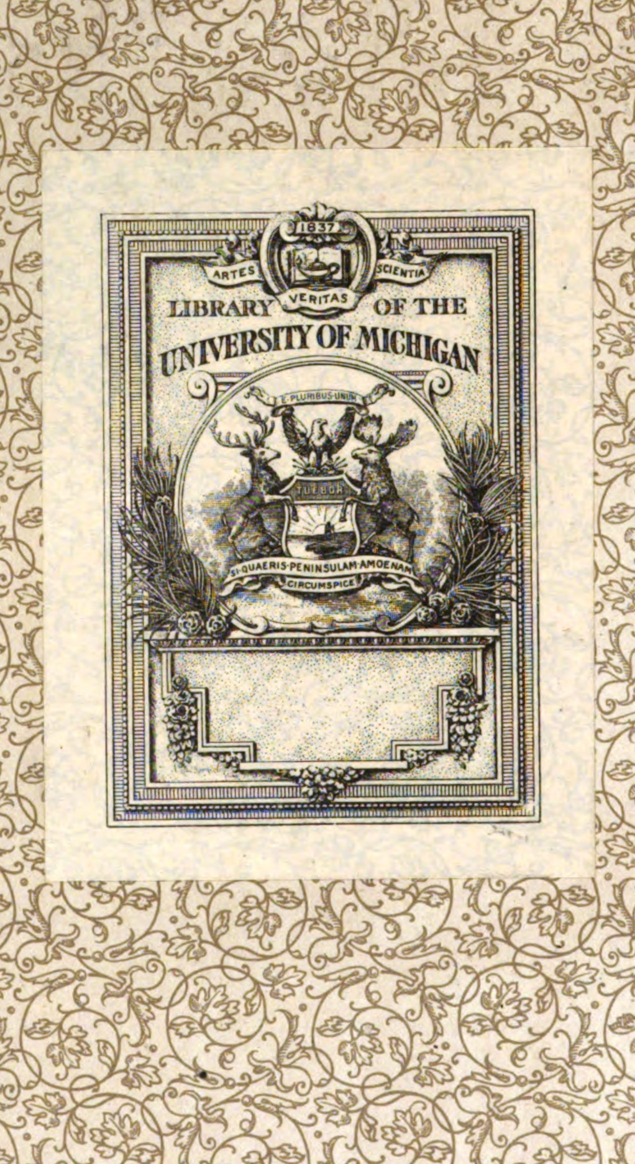




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Zeitschrift

für

Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung
hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Dr. Walther Nernst,
o. Professor an der Universität Göttingen,
Direktor des Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie,

und

Dr. Wilhelm Borchers,
Professor an der Technischen Hochschule in Aachen.

Vierter Jahrgang.
1897–1898

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Duisburg** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 1. 5. Juli 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Bericht über die IV. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vom 22. bis 26. Juni 1897 in München.

Erster Tag.

Dienstag den 22. Juni 1897 vormittags 9 Uhr: Sitzung im Festsale des Kunstgewerbehauses.

Vorsitzender Prof. Dr. Ostwald: Kgl. Hoheit! Hochansehnliche Versammlung!

Die ersten Worte, mit denen ich dieses Jahr die Versammlung der Elektrochemischen Gesellschaft eröffne, lassen Sie sie Worte des Dankes sein. Dank gebührt vor allem Ihnen, kgl. Hoheit, für Ihr Erscheinen unter uns. Ist es doch eine grosse Tradition des Hauses Wittelsbach, gerade solche Gebiete der Wissenschaft und Kunst mit besonderer Liebe zu pflegen und zu fördern, die in ihrer Jugend dieser Pflege mehr als andere bedürfen. So sind Sie heute unter uns erschienen, um das Pflänzchen, das sich ans Licht emporringt, mit der Sonne Ihrer Teilnahme zu fördern. Ihren Excellenzen, den Herren Ministern des Kultus und des Auswärtigen, gebührt gleichfalls unser Dank. Das Interesse, das Eure Excellenz Herr Minister v. Landmann an der Elektrochemie nehmen, datiert nicht von heute. Es ist München der erste Ort, an welchem ein für allgemeine elektrochemische Zwecke eingerichtetes Laboratorium entstanden ist. Unsere Zeit schreitet schnell. Was vor wenigen Jahren unternommen, von ungewöhnlichem Weitblick für die Entwicklung der Wissenschaft zeugte, das ist heute bereits ein Ruhmestitel der Münchener technischen Hochschule geworden, und so haben wir das Recht, uns an diesem Ort besonders heimisch zu fühlen.

Dank sage ich ferner den Vertretern der Stadt München, den Vertretern der Hochschulen dieser Stadt, deren Gegenwart uns ein Zeugnis ist für das Wohlwollen, mit dem Sie unseren Bestrebungen entgegenkommen. Mit berechtigtem Stolz erfüllt uns die stolze Reihe von Namen höchsten Klanges, die in der Liste des Ortsausschusses sich vereinigt haben, um den Gruss des wissenschaftlichen und städtischen Münchens der Elektrochemischen Gesellschaft darzubringen.

Durften wir schon vor Beginn des Festes hoffen, dass infolge dieser Vorbereitungen die Münchener Jahresversammlung die glänzendste in der Geschichte

unseres Vereines werden wird, so sind nach den gestrigen Erfahrungen diese Hoffnungen zur Sicherheit geworden.

Endlich möchte ich Ihnen, geehrte Herren von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, meinen herzlichsten Dank für Ihr zahlreiches Erscheinen zum heutigen Tage sagen. Ist Ihre Anwesenheit doch der Ausdruck für Ihre Überzeugung, dass bei weitem der wichtigste, in seinem Erfolg äusserlich allerdings nicht darstellbare, aber in alle einzelnen Kanäle der Entwicklung dringende Einfluss, den unsere Gesellschaft ausüben kann, dieser Zusammenkunft vorbehalten ist, welche durch den persönlichen Verkehr eine Unsumme von Anregungen nach allen Seiten giebt, die jeder von uns in diesen Tagen aufnimmt. Was der Gelehrte erdacht, berührt den Mann der Technik und jener lernt wieder aus den Erfolgen des Technikers. Dies ist beiden Teilen von wesentlichem Nutzen, und wenn eine lange Zeit in Deutschland diese enge Berührung der Wissenschaft und Technik gefehlt hat, und in manchen Gebieten zum Nachteil der Wissenschaft wie der Technik noch fehlt, so ist das heute schon vielfach anders geworden. Wir dürfen sagen, dass unsere Technik begriffen hat, dass die Wissenschaft die beste Praxis ist, und dass die Wissenschaft begriffen hat, dass die Entwicklung der Technik ein sicherer Massstab und sogar ein Korrektiv für den Gang der wissenschaftlichen Arbeiten sein kann. Hiermit erkläre ich die vierte Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft für eröffnet.

Kultusminister Excellenz von Landmann: Kgl. Hoheit! Hochansehnliche Versammlung!

Wenn ich mir erlaube das Wort zu ergreifen, so geschieht dies zunächst, um namens der königl. bayrischen Staatsregierung und insbesondere im Namen des mit mir anwesenden Herrn Staatsminister des königl. Hauses und des Äusseren, Freiherrn von Crailsheim, dem Komitee für die an uns ergangene Einladung und dem Herrn Vorsitzenden für die freundliche Begrüssung, die er uns soeben gewidmet hat, unseren verbindlichsten Dank auszudrücken. Zugleich möchte ich meiner Freude darüber Ausdruck geben, dass Bayerns Hauptstadt zum Sitz dieser Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erwählt wurde, und dass es uns auf diese Weise vergönnt ist, die hervorragendsten deutschen und auswärtigen Vertreter der Elektrochemie und der damit verwandten Wissenszweige hier begrüssen zu können. Die kgl. bayrische Staatsregierung interessiert sich auf das lebhafteste für die Entwicklung der Elektrochemie. Ich danke dem Herrn Vorsitzenden, dass er so freundlich war, der neuen Einrichtung des elektrochemischen Laboratoriums an der technischen Hochschule hier zu gedenken, wofür in der letzten Session des bayrischen Landtags die Mittel in liberalster Weise bewilligt wurden. Ich schliesse mit dem Wunsch, dass diese Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft den besten Verlauf nehmen möge und dass sie dazu beitragen möge, die Elektrochemie, diesen jungen noch vielversprechenden Zweig der Naturwissenschaft, aufs neue zu fördern.

Vorsitzender: Hochansehnliche Versammlung! Der Mann, der einen verehrten und lieben Gast hat, sucht ihm das Beste vorzusetzen, was er bringen kann, und so haben wir uns auch nach dem Edelsten umsehen müssen, was wir Ihnen zum Dank für Ihr Erscheinen darbringen können. Wir können Ihnen nichts Besseres geben als die Resultate unserer Arbeit auf dem Gebiete der Wissenschaft und der Praxis, die wir gesammelt haben zur Mehrung der geistigen Güter der Menschheit und zum Wohl des Vaterlandes.

Ich bitte Herrn Professor Dr. Linde das Wort zu seinem Vortrag zu nehmen.

Prof. Dr. Linde: Kgl. Hoheit! Hochansehnliche Versammlung!

Als unsere Vereinsleitung mich mit der Aufforderung beehrte, hier über den von mir konstruierten Apparat zur Herstellung sehr niedriger Temperaturen und zur Verflüssigung und Fraktionierung der Gase zu sprechen, also über einen bereits mehrfach veröffentlichten Gegenstand, so hat offenbar die Absicht vorgelegen, dass ihnen dieser Apparat mit seinen Arbeitsvorgängen und Produkten sichtbar gemacht werden sollte.

Demgemäss ist im Versammlungslokale ein zur Verflüssigung von atmosphärischer Luft eingerichteter und funktionierender Apparat aufgestellt. — Es handelt sich bekanntlich hierbei nicht um Arbeitsvorgänge, welche dem speziellen Gebiete der Elektrochemie angehören oder welche die Aufdeckung neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse darstellen, sondern lediglich um ein allgemein anwendbares Werkzeug



zur Herstellung so niedriger Temperaturen, wie sie mit Hilfe der gewöhnlichen Kältemaschinen nicht mehr erreichbar und wie sie zur Verflüssigung und Fraktionierung der Gase erforderlich sind, und um Wiederholung dessen auf einfachere Weise, was den Physikern in den beiden letzten Jahrzehnten auf umständlicherem Wege gelungen ist.

In allen Kältemaschinen beruht die Wärmeentziehung darauf, dass gewisse Körper („Kälteträger") bei Ausdehnung ihres Volumens Kräfte überwinden und demgemäss Arbeit leisten, deren Äquivalent in Form von Wärme ihnen abgenommen wird. Entweder handelt es sich um mechanische Arbeit, welche nach aussen abgegeben wird (wie dies insbesondere bei den „Kaltluftmaschinen" der Fall ist, deren Kälteleistung man direkt aus der an den Kolben des Expansionscylinders abgegebenen Arbeit berechnet), oder vorwiegend um innere (Molekular-) Arbeit (wie insbesondere bei der Verdampfung von flüchtigen Flüssigkeiten in den „Kaltdampfmaschinen").

Bei dem neuen Verfahren ist nun ausgegangen von der Thatsache, dass auch bei atmosphärischer Luft und bei anderen Gasen (mit Ausnahme des Wasserstoffes) schon im gewöhnlichen Wärmezustande innere anziehende Kräfte zwischen den kleinsten Teilen nachweisbar sind, deren Überwindung bei Volumvergrösserungen die Leistung von Arbeit erfordert und die Entziehung einer äquivalenten Menge von Wärme, also eine Abkühlung zur Folge hat. Bekannt sind insbesondere die Versuche von Thomson & Joule, welche fanden, dass atmosphärische Luft beim Übergang von einem höheren zu einem niedrigeren Drucke sich um 0,25° C. pro Atmosphäre der Drucksenkung abkühlt, wenn die Temperatur 16 bis 17° C. ist, und dass diese Abkühlung umgekehrt mit dem Quadrate der absoluten Temperatur wächst.

Diese Forschungsergebnisse haben in wissenschaftlicher Richtung bisher nur eine unvollkommene Verwertung gefunden, in technischer Richtung war an eine solche überhaupt niemals gedacht worden, weil man die Abkühlung für allzu geringfügig hielt. Es ist ja einleuchtend, dass sehr grosse Druckdifferenzen angewendet werden müssen, um nur nennenswerte Abkühlungen zu erzielen. Wollte man die Abkühlung bis zu derjenigen Grenze führen, welche mit unsern bekannten Kältemaschinen noch sicher erreichbar ist, also auf etwa —50° C., so wären schon Drucke zwischen 200 und 300 Atm. erforderlich. Soll aber bis in jenes Temperaturgebiet herabgestiegen werden, bei welchem die Verflüssigung der schwerst coerciblen Gase, insbesondere der Luft möglich ist, so erscheint die blosse Benutzung jener Abkühlungen ohne weiteres überhaupt nicht ausreichend. Die Abscheidung eines tropfbar flüssigen Teiles aus einem Gase ist bekanntlich nur dann möglich, wenn auf oder unter die kritische Temperatur desselben herabgegangen wird, bei atmosphärischer Luft also auf oder unter —140° C. Keine Druckerhöhung, keine Volumverminderung kann die Abscheidung bewirken, solange die Temperatur höher liegt. Bei der kritischen Temperatur genügt der kritische Druck (für atm. Luft 39 Atm.). Soll die Verflüssigung bei geringerem Druck erfolgen, so muss auf die entsprechende Sättigungstemperatur herabgestiegen werden (für atm. Luft bei 1 atm. Druck auf —191° C.).

Gegenüber solchen Bedingungen konnte die Benutzung der blossen Ausströmungs-Abkühlung allerdings a priori nicht als ein wirksames Mittel erscheinen. Nähere Erwägungen führten aber zu dem Schlusse, dass nicht bloss die absolute Erreichung des Endzweckes möglich sei, sondern dass auch das Verhältnis zwischen Produktion und Arbeitsaufwand sich günstig gestalten lässt.

In erster Linie kam in Betracht, dass die Technik heute mit Drucken bis zu 200 Atmosphären ohne Gefahr und Schwierigkeit operiert. Erschien die hierdurch erzielbare Abkühlung für sich allein nicht ausreichend, so trat die Überlegung hinzu, dass die bei einer ersten Ausströmung erzielte Temperatursenkung durch Leitung sich übertragen lasse auf das demnächst zu weiterer Ausströmung gelangende Gas und dass hierdurch die Wirkungen beliebig vieler Ausströmungen sich vereinigen lassen. Dies wird durch Anwendung des Gegenstromprinzips erreicht, welches je in zwei langen, ineinander gesteckten und spiralförmig aufgewundenen Rohren zu sehr vollkommener Wirkung gelangt. Die komprimierte Luft durchfliesst das innere Rohr der senkrecht aufgestellten Doppelspirale von oben nach unten, strömt am unteren Ende durch ein Ventil auf niedrigeren Druck aus und kehrt dann durch den ringförmigen Raum zwischen dem inneren und äusseren Rohr zum Kompressor zurück.

Gegenüber der Befürchtung, dass der Arbeitsaufwand für das Komprimieren der Luft auf so hohe Drucke ein unverhältnismässig grosser sein müsse, war zu erwägen, dass zwar die Druck-

differenz $(p_2 - p_1)$ gross sein müsse, dass aber die aufzuwendende Arbeit nicht von dieser Differenz, sondern von dem Verhältnisse $\frac{p_2}{p_1}$ der Drucke abhängt. Um Luft von 1 Atm. auf 10 Atm. zu bringen, ist dieselbe Arbeit nötig, welche die Kompression von 10 auf 100 oder von 100 auf 1000 Atm. erfordert, oder um von 100 auf 200 Atm. zu kommen, ist nicht mehr Arbeit nötig, als um dieselbe Luftmenge von 1 auf 2 Atm. zu komprimieren.

Auf den vorliegenden (in Fig. 1 dargestellten) Apparat sind diese Grundsätze so weit angewendet, als die sonstigen Rücksichten, insbesondere auf die Einfachheit eines Laboratoriumsapparates, es zuliessen. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem zweistufigen Luftkompressor und aus dem Gegenstromapparate. Ersterer ist mittels Riemen durch einen Elektromotor angetrieben. Letzterer besteht aus einer durch Ineinanderstecken von drei Kupferrohren hergestellten dreifachen Spirale. Der oben erwähnte Kreislauf der Luft findet in der Weise statt, dass komprimierte Luft von etwa 200 Atm. von oben nach unten das innerste Rohr durchläuft, am unteren Ende durch ein Ventil *a* auf einen Druck von etwa 16 Atm. ausströmt, durch den ringförmigen Raum zwischen innerstem und mittleren Rohr nach oben zurückkehrt und nun von dem kleineren Cylinder *d* des Luftkompressors wieder auf einen Druck von 200 Atm. gebracht wird, um den Kreislauf von neuem zu beginnen. Der grössere Cylinder *e* des Kompressors pumpt ein kleineres Luftquantum aus der Atmosphäre in die Saugleitung des kleineren Cylinders, also auf 16 Atm. Eine gleiche Luftmenge muss daher den Kreislauf an einer anderen Stelle verlassen, damit die Drucke konstant bleiben. Dies geschieht am unteren Ende des Gegenstromapparates gleich nach der Ausströmung von 200 auf 16 Atm., indem dort durch ein zweites Ventil *b* eine regulierbare Luftmenge von 16 auf 1 Atm. ausströmt. Ein Teil der letzteren wird hier-

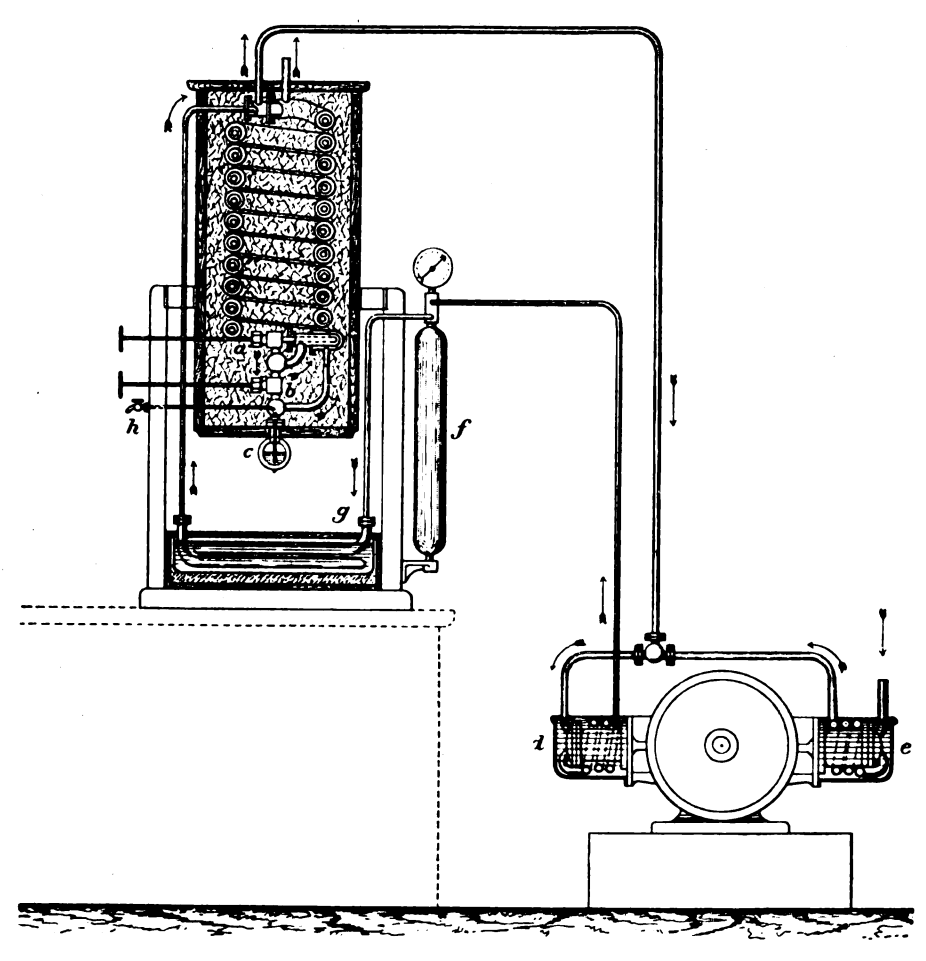


Fig. 1.



bei, nachdem der Apparat durch $1\frac{1}{2}$ bis 2stündiges Arbeiten bis zur Verflüssigungstemperatur herabgekühlt ist, flüssig und sammelt sich in einer am unteren Ende des Gegenstromapparates angebrachten doppelwandigen (Dewar'schen) Glasflasche *c*, bei welcher der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden möglichst vollkommen evakuiert ist. Dieses Vakuum bildet einen so wirksamen Schutz gegen den Wärmezutritt aus der Umgebung, dass eine weitere Isolation nicht erforderlich ist, die Flasche also ganz frei sichtbar angebracht werden kann. Mittels eines bis auf den Boden der Flasche eintauchenden Röhrchens kann die Flüssigkeit durch das Hähnchen *h* abgelassen werden. Der nicht verflüssigte Teil der durch das zweite Ventil ausgetretenen Luftmenge verlässt den Apparat, indem er durch den Raum zwischen dem mittleren und dem äussersten Rohr die Spirale in die Atmosphäre ausströmt.

Bei einem Arbeitsaufwande von 3 Pferdestärken liefert der aufgestellte Apparat reichlich ein Liter Flüssigkeit per Stunde im Beharrungszustande. Die gewonnene Flüssigkeit zeigt nicht dieselbe Zusammensetzung wie die Atmosphäre. Während nämlich die Kondensation von Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig erfolgt, findet bei der Wiederverdampfung eine Fraktionierung statt in der Weise, dass zuerst vorwiegend Stickstoff verdampft, so dass die Flüssigkeit um so sauerstoffreicher wird, je länger die Verdampfung dauert. (Die Flüssigkeit wird herumgereicht und der Sauerstoffreichtum durch die lebhafte Entzündung und Verbrennung glimmender Späne gezeigt.)

Von diesem Verhalten wird Gebrauch gemacht zur Gewinnung von Gasgemischen aus atmosphärischer Luft, welche mehr oder weniger reich sind an Stickstoff und an Sauerstoff und zwar werden die hierzu dienenden Apparate so eingerichtet, dass diese Gemische vor ihrem Austritte die ganze Kältemenge (an die komprimierte Luft) zurückgeben, welche zu ihrer Herabkühlung und Verflüssigung nötig war, so dass nur derjenige Arbeitsaufwand erforderlich bleibt, welcher der Deckung der Kälteverluste entspricht. Auf solche Weise wird es möglich, z. B. sehr sauerstoffreiche Gemische mit relativ unbedeutendem Aufwande zu gewinnen. Selbstredend können aber auch andere Gasgemische auf gleiche Weise fraktioniert werden. (Zum Schlusse wird Ozon herumgereicht, welches durch einen Siemens'schen Ozonisator aus Sauerstoff gewonnen und durch Eintauchen eines Glaskondensators in flüssige Luft verflüssigt worden war, wobei die tief blaue Farbe der Flüssigkeit sich zeigt.) (Grosser Beifall.)

Vorsitzender: Es bedarf meiner Worte nicht, um Herrn Prof. Dr. Linde den sehr lebhaft empfundenen Dank der Gesellschaft zum Ausdruck zu bringen. Viele von uns haben heute Dinge gesehen, die ihnen zum ersten Mal in ihrem Leben vor Augen gekommen sind, und deren technische und wissenschaftliche Bedeutung noch in ganz unübersehbarer Ausdehnung vor uns liegt. Es ist die Arbeit, die uns Herr Prof. Linde vorgelegt hat, eine, die uns Chemiker ausserordentlich lebhaft an unsere eigene Technik erinnert, an die Technik der Verwertung der Abfallstoffe. Um die hier benutzte Wirkung hat sich, wie Herr Prof. Linde hervorgehoben hat, bisher kein Mensch gekümmert, weil hier nur eine kleine Temperaturverschiedenheit eintritt, ebenso wie man sich vor 50 Jahren nicht um den Steinkohlenteer gekümmert hat, der in den Gasfabriken entstanden ist. Heute wissen wir, was aus jenem Abfall geworden ist, und es lässt sich einigermassen absehen, wie auch diese Versuche zu technischer Verwendung von grösstem Umfange gelangen können. Übrigens kann ich Ihnen mitteilen, dass neueste Arbeiten von dem englischen Physiker Dewar vorliegen, in denen bei tiefen Temperaturen bemerkenswerte elektrochemische Verhältnisse beobachtet worden sind, und ich bin überzeugt, nachdem die Physiker zu diesem bequemen Hilfsmittel der tiefen Temperaturen gelangt sind, dass auch die Forschung in Deutschland alsbald ihren Weg nach dieser Richtung nehmen wird. Wird das Wort zur Diskussion über diesen Vortrag gewünscht?

Es ist dies nicht der Fall, dann gestatten Sie mir, dass ich mir selbst das Wort erteile zum zweiten Punkt unseres Programmes

ÜBER WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE BILDUNG.

Hochansehnliche Versammlung!

Es ist heute das dritte Mal, dass ich die Ehre habe, vor der Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu sprechen, und es hat sich für den Inhalt meiner Erörterungen eine Art Programm herausgebildet, auf das ich mit einigen



Worten hinweisen möchte. Zuerst bat ich Sie, mich in die ersten Anfänge der Geschichte unserer Wissenschaft zu begleiten, um das Andenken eines viel zu wenig gekannten deutschen Forschers, Wilhelm Ritters, zu ehren. Dasselbe München, dessen Gastlichkeit wir heute mit Dank erfahren, hat sich damals auch dem heimatlosen Forscher gegenüber gastlich erwiesen, und in dieser Stadt war es, wo der nimmermüde Mann, der unter den dürftigsten Verhältnissen seine Entdeckungen hat machen müssen, die letzten Jahre seines kurzen Lebens sorgenfrei verbringen durfte. Das zweite Mal handelte es sich wieder um Geschichte, die Geschichte eines der wichtigsten Probleme unseres Gebietes, des Problems der Berührungselektricität. Sie führte uns über die ganze Entwicklungszeit der Elektrochemie bis auf unsere Tage. Auch heute bitte ich um die Erlaubnis, einen geschichtlichen Gegenstand behandeln zu dürfen; in regelrechtem Fortschritt ist es aber ein Gegenstand, der nicht der Vergangenheit und Gegenwart, sondern der Zukunft angehört, nicht der Geschichte, wie sie gewesen ist, sondern wie sie sein wird.

Uns allen ist jetzt der Gedanke geläufig geworden, dass in gewissen Gebieten, vor allen in der Chemie, Deutschand das führende Land geworden ist, und zwar ebenso nach der wissenschaftlichen, wie der technischen Seite. Es hat lange gedauert, bis dieser Thatbestand, nachdem er längst vorhanden war, in das allgemeine Bewusstsein seinen Weg gefunden hatte. Wir sind so überaus geneigt, das Fremde zu bewundern, und das Eigene zu bekritteln, dass wir erst lernen mussten, die eigenen Leistungen mit demselben Massstabe zu messen, den wir so bereitwillig bei anderen anwenden. Und auch den Fremden war diese Auffassung geläufig geworden; erinnere ich mich doch, wie sich ein Ausländer, der sich studienhalber in Deutschland aufhielt, darüber beschwerte, dass ihm überall das Bewusstsein der deutschen Überlegenheit in der Chemie unangenehm aufgefallen sei. Auf meine Bemerkung, dass diese Überlegenheit ja doch eine Thatsache sei, sagte er: das ist schon wahr, aber sie sollen es nicht sagen!

Infolge dieser Überlegenheit, insbesondere auch in dem technischen Gebiete, haben in den zunächst beteiligten Nachbarländern England und Frankreich eingehende Erörterungen darüber stattgefunden, auf welche Ursache sie zurückzuführen sei. Das Ergebnis ist ein nahezu einstimmiges: als erste und wesentlichste Ursache wurden die Vorzüge in der Ausbildung unserer Chemiker erkannt. Diese Vorzüge liegen aber, wie gleichzeitig hervortrat, wesentlich nach der wissenschaftlichen Seite, nicht nach der technischen; denn für diese ist in den genannten Ländern bestens gesorgt, und namentlich in England hat die sogenannte praktische Seite des technischen Unterrichts von jeher die sorgfältigste Pflege erfahren.

Diese vorwiegend wissenschaftliche Ausbildung des deutschen Technikers kommt nach zwei Richtungen zur Geltung. Einmal sind es die im Betriebe beschäftigten angestellten Chemiker, deren bessere wissenschaftliche Ausbildung sie leistungsfähiger in einem Sinne macht, den wir noch eingehend zu erörtern haben. Dann aber, und diesen Gesichtspunkt möchte ich alsbald zur Geltung bringen, sind die Besitzer und Leiter der chemischen Werke mit der Wissenschaft und ihrer Bedeutung für die Technik bekannt und vertraut. Haben sie nicht selbst eine rein wissenschaftliche Ausbildung genossen, so haben sie sich doch ein sicheres Urteil über ihre Bedeutung erworben, und ihre Bereitwilligkeit, sich nicht nur der Ergebnisse der Wissenschaft zu bedienen, sondern auch diese selbst dann zu fördern, wenn gar keine unmittelbare Aussicht auf technische Verwertung der Ergebnisse vorhanden ist, erregt das Staunen der Fremden und den Dank der Beteiligten; ist doch die Schlussbemerkung so vieler in unseren wissenschaftlichen Zeitschriften erscheinenden Arbeiten, dass die Untersuchung ohne die uneigennützige Hilfe der oder jener Fabrik nicht hätte ausgeführt werden können, bei uns schon so häufig geworden, dass sie fast als selbstverständlich angesehen wird.

Diese Wechselbeziehung aber ist für das Aufblühen der Chemie ganz wesentlich geworden. Auch in den anderen Ländern giebt es hervorragende junge Chemiker, die gern der Technik ihre Kräfte widmen würden; die Technik aber mag sie nicht. Mir ist von englischen Kollegen gesagt worden, dass sie fast Gewissensbisse empfinden, einen begabten Schüler in eine weiteraussehende wissenschaftliche Arbeit eintreten zu lassen, denn sie müssen fürchten, ihn in eine Richtung zu lenken, in der er nur schwer seinen Lebensunterhalt finden kann. In Deutschland ist das anders; kann bei uns der „Herr Doktor“ eine belangreiche wissenschaftliche Arbeit aufweisen, um so besser, — um so eher steht ihm eine auskömmliche Stellung in der Technik zu Gebote. Ich habe



in dieser Beziehung persönlich die überraschendsten Dinge erlebt. Bei der Auswahl der Probleme, die meine jungen Arbeitsgenossen behandeln, lasse ich mich ausschliesslich durch die Bedürfnisse der Wissenschaft, wie ich sie verstehe, leiten, und habe dabei anfangs auch ähnliche Gefühle gehabt, wie ich sie eben geschildert habe. Gegenwärtig habe ich solche Gefühle nicht mehr, denn ich habe mich inzwischen überzeugen können, dass auch die scheinbar fernstliegende Dinge an irgend einer Stelle mit unserer reich entwickelten Industrie in Berührung stehen, und oft genug ist mir auf meine etwas zögernde Angabe: dies oder das sind die Dinge, über die er gearbeitet hat, die Antwort geworden: das ist gerade unser Mann!

Ziehen wir die Summe dieser Betrachtungen, so wird es uns klar, dass die bessere wissenschaftliche Bildung nicht nur der Betriebschemiker, sondern auch der Leiter der Werke die wichtigste Quelle unseres Gedeihens ist.

An diesem Punkte erhebt sich aber die Frage, ob denn nicht in den Nachbarländern genügend für die wissenschaftliche Ausbildung der Chemiker gesorgt sei? Sehen wir doch, dass in England wie in Frankreich ein ausgedehntes und stetig gehandhabtes Examinationssystem jeden einzelnen Schritt des Studierenden zu regeln und zu sichern bemüht ist. Vergleichen wir damit den vollständigen Mangel einheitlicher Regelung des chemischen Unterrichtes an unseren Hochschulen, wo in der That jeder Professor nach eigenem Gutdünken den Umfang von Kenntnissen und Leistungen bestimmt, mit denen er den Studierenden sein Studium abschliessen lässt, so scheint der Vorzug der Methode gerade auf Seiten des Auslands zu liegen. Man kann ja noch einwenden, dass das Examinationssystem in England zu einem unglaublich leeren Papier- und Formelwesen ausgeartet ist, und daher seinen Zweck verfehlt. Aber in Frankreich ist das nicht der Fall; dort werden die Prüfungen wirklich sachgemäss gehandhabt, und ihr Bestehen verbürgt ein sehr achtungswertes Maass an reellen Kenntnissen. Wie kommt es, dass dort der Erfolg in der Industrie ausgeblieben ist, während wir ihn mit unserem gänzlich unsystematischen System erlangt haben?

Die Antwort ist, dass gerade unser Mangel eines vorgeschriebenen Systems, unsere Freiheit der wissenschaftlichen Entwicklung des Studierenden das Geheimnis unserer Erfolge bildet.

Ein überaus lehrreiches Experiment in dieser Richtung, das im grössten Maassstabe ausgeführt worden ist, bietet uns die Entwicklung Frankreichs dar.

Es ist bekannt, wie durch die grosse Bewegung der französischen Revolution mit überraschender Plötzlichkeit eine ganze Anzahl bedeutendster Naturforscher an das Licht befördert worden ist, und dass die Zeiten, in welchen Frankreich am unbestrittensten die wissenschaftliche Führung besass, durch diese Männer bezeichnet sind. Dem ersten Napoleon waren die grossen Dienste, welche diese Männer dem Lande leisteten, klar ersichtlich geworden, und nach seiner Weise gedachte er dies zu organisieren, indem er die wissenschaftliche Bildung centralisierte. Die Erfolge des Systems blieben nicht aus, zunächst die guten, dann aber die schlimmen. Die Schulung war gesichert, aber auf Kosten der Entwicklung.

Wem das Urteil zu hart erscheint, der vergegenwärtige sich den Unterschied zwischen einst und jetzt. Ein Liebig musste nach Paris gehen, um wissenschaftliche Chemie zu studieren; — welchem Deutschen fällt es heute ein, Chemie in Paris studieren zu wollen? Nicht weil es nicht hervorragende Männer dieser Wissenschaft noch heute in Paris gäbe; dass sie vorhanden sind, ist ja aller Welt bekannt. Aber ihre Art, Wissenschaft zu treiben, entspricht nicht dem Bedürfnis der Zeit; sie leben mit ihren Problemen und Anschauungen zum grösseren Teil in Gebieten, die bei uns bereits in den Hintergrund getreten sind. Ich beeile mich hervorzuheben, dass es glänzende Ausnahmen hiervon giebt, aber es sind Ausnahmen. Der Forscher, den ich dort für den bedeutendsten in meinem besonderen Gebiete halten muss — ich will den Namen nicht nennen, um ihn nicht zu schaden — spielt dort gar keine Rolle, und sein Name ist am Orte fast unbekannt.

Will man statt des subjektiven Urteils ein objektives Zeugnis, so braucht man sich nur dessen zu erinnern, dass erst vor wenigen Jahren die Vorschrift, dass bei der offiziellen Prüfung in der Chemie an einigen der wichtigsten Institute die in der übrigen Welt längst verlassene Gmelinsche Äquivalent-Notation beizubehalten sei, aufgehoben wurde. Wie erklärt sich dieser Ultrakonversatismus in der Wissenschaft bei diesem politisch so radikalen Volke? Er erklärt sich daraus, dass jeder Gelehrte, wenn er ein wissenschaftliches Lehramt bekleiden will, nur über eine lange Stufenleiter von Examen zu seinem

Ziel kommt. Hat man den besten und arbeitsfreudigsten Teil seines Lebens damit zugebracht, die Gedanken Anderer sich zu eigen zu machen, so gehört in der That eine besondere Energie dazu, sich in einer verhältnismässig späten Zeit seines Lebens der Entwicklung und Prüfung eigener Gedanken mit Erfolg hinzugeben. Und es ist selbstverständlich, dass ein so erzogener Lehrer auch unwillkürlich den Schwerpunkt seines Unterrichts dahin legt, auch seine Schüler zur erfolgreichen Bestehung des Examens anzuleiten, und sie nicht mit Dingen behelligt, die ausserhalb dieses Kreises liegen, namentlich nicht mit solchen, deren Bedeutung in der Wissenschaft noch nicht allgemein anerkannt ist.

Auf diesem Umstande beruhen auch die charakteristischen Eigentümlichkeiten der französischen Lehrbücher, welche so überaus klar über das Auskunft geben, was in der Wissenschaft allgemein anerkannt ist, die aber immer den Eindruck machen, als sei nun alles schon fertig, und nichts neues mehr zu schaffen.

Ganz anders sind unsere Verhältnisse. Wenn wir Lehrer der Hochschulen uns der ausgestandenen Prüfungen erinnern, so ist das letzte grosse Ereignis solcher Art in unserem Leben die Abiturientenprüfung gewesen. Was hernach gekommen ist, das Doktorexamen und das Habilitationscolloquium, hat wohl nur angenehme Erinnerungen hinterlassen, denn unsere Professoren waren gegen uns „kolossal nett“ gewesen. Ich glaube, dies letztere ist eine ziemlich allgemeine Erfahrung, und sie liegt im Wesen der Sache. Haben wir in unseren jungen Jahren Spuren von selbständigem Denken und den daraus mit Notwendigkeit entspringenden Eifer gezeigt, so haben unsere Lehrer im Laboratorium reichlich genug Gelegenheit gehabt, zu sehen, was an uns ist, und das Examen hat mehr den Charakter eines äusseren Abschlusses der Studienzeit, als den einer wirklichen Prüfung. Denn als Grundlage für die Beurteilung der Tüchtigkeit des Kandidaten braucht es kaum zu dienen, diese hatte sich viel sicherer aus der Arbeit selbst ergeben.

Mit dieser Freiheit gegenüber dem Examen war für uns alle eine andere Freiheit verbunden, die wir alle als das köstlichste Gut unserer wissenschaftlichen Lehrjahre schätzen: die Freiheit der persönlichen Entwickelung. An selbst gewählter Arbeit die jungen Kräfte zu versuchen — wem wird nicht wieder das Herz frisch bei der Erinnerung an jene Zeit, wo die grössten Dinge nur eben gross genug waren, um von uns entdeckt zu werden, wo der kleinste Erfolg uns freute und keine Enttäusehung abschreckte.

Man wird vielleicht sagen, dass ein solcher Entwicklungsgang, bei dem der junge Chemiker bereits früh an einen Punkt geführt wird, wo das unendliche Meer des Unbekannten sich vor ihm aufthut, für den künftigen Gelehrten zwar sehr erspriesslich sein möge, dass aber für den künftigen Techniker die Sache noch anders läge. Hier handele es sich viel mehr um eine gründliche Kenntnis der Grundwahrheiten, als um die Einführung in ganz spezielle Fragen, über deren Bedeutung der lehrende Professor regelmässig weit sanguinischere Ansichten zu haben pflegt, als seine sämtlichen Kollegen.

Will man sich auf diesen Standpunkt stellen, so findet man in dem französischen System sein Ideal verwirklicht. Vermöge des Prüfungsganges wird dem Schüler ein zwar genau vorgeschriebenes, aber doch sachgemäss ausgewähltes, umfassendes und geordnetes Wissen vermittelt. Wie kommt es nur, dass der so gebildete Chemiker seinem Vaterlande nicht dieselben Dienste leistet, wie der deutsche?

Die Antwort liegt darin, dass Leistungen, wie sie auf der geschilderten Ausbildung beruhen, heute der Industrie nicht mehr genügen. Sie braucht mehr und verlangt mehr.

Aus vier Gebieten der Wissenschaft nimmt die Technik ihre Hülfsmittel: der Mechanik, der Physik, der Chemie und der Biologie. Die Anwendung der Hilfsmittel hat in der angegebenen Reihenfolge stattgefunden. Während im Altertume bis zu relativ neuen Zeiten mechanische Erfindungen die Fortschritte der Technik kennzeichneten, trat seit dem Beginn des Jahrhunderts mit der Ausbildung der Dampfmaschine zunächst die Physik in den Vordergrund. Die technische Ausbeutung der schwierigeren chemischen Vorgänge hat ihre eigentliche Entwicklung erst seit drei oder vier Jahrzehnten begonnen und ist gegenwärtig noch im schnellsten Fortschritt begriffen. Diese grosse technische Jugend der Chemie ist die natürliche Folge ihrer wissenschaftlichen Jugend, und gerade hier ist demgemäss die Technik der Wissenschaft näher geblieben, als in einem früheren Falle. Dieser Umstand, mit dem auch der unvergleichlich viel grössere Reichtum an neuen und unerwarteten Thatsachen zusammenhängt, bewirkte, dass hier ein unverhältnismässig grosser Einfluss neuer Entdeckungen auf den tech-



nischen und wirtschaftlichen Erfolg besteht, denn sie können in jedem Augenblicke eine vollständige Umwertung vorhandener Werte bewirken. Ein wohlbekanntes Beispiel dafür ist die Vernichtung des Krappbaus durch die Entdeckung des künstlichen Alizarins, die Einführung des Ammoniaksodaprozesses, und aus unserem eigensten Gebiete die Aluminiumindustrie und die im Gange befindliche Umwälzung der Alkali- und Chlorkalkindustrie durch elektrochemische Prozesse.

Die unmittelbare Folge dieser Eigentümlichkeit ist, dass die erfindende Thätigkeit in der chemischen Technik eine viel grössere Rolle spielt und auf den commerziellen Erfolg einen viel grösseren Einfluss übt, als in den anderen Gebieten. In weit höherem Maasse, als z. B. im Konstruktionsbureau einer Maschinenbauanstalt wird im Laboratorium der chemischen Fabrik die Auffindung neuer Objekte betrieben. Hier ist die Art der Arbeit von der des Forschers im wissenschaftlichen Laboratorium nur durch den Zweck, nicht durch die Methode unterschieden, und dadurch hat sich die kulturgeschichtlich bemerkenswerte Thatsache entwickelt, dass in den chemischen Fabriken die Erfinderthätigkeit als solche commerziell organisiert ist.

Für solche Arbeit aber taugt nicht der Mann, der nur gelernt hat, Bekanntes sachgemäss anzuwenden, denn was er können muss, ist das Vordringen in unbekannte Gebiete; es taugt dazu nicht der examinierte Kandidat, sondern der an eigene Forschung gewöhnte Chemiker.

Diesem Bedürfnisse der Technik hat sich nun der übliche Studiengang des deutschen Chemikers auf das beste angepasst, oder vielmehr beide haben sich an nnd durch einander auf das glücklichste entwickelt. Die unmittelbare Aufgabe der Hochschule, den Schüler durch die Beherrschung des Bekannten zur Eroberung des Unbekannten zu führen, braucht nur sachgemäss erfüllt zu werden, um der Technik die Hülfskräfte zu liefern die sie brauchte; ja gerade die leichte Zugänglichkeit der wissenschaftlich ausgebildeten Hülfskräfte in Deutschland hat die Technik in den Stand gesetzt, den eben geschilderten Weg zu gehen. Und die Wahrung dieses Verhältnisses ist der Nerv unserer Erfolge. Fürst Bismarck hat einmal bezüglich der Nachahmung deutscher Heereseinrichtungen geäussert: So lange sie unseren Sekondelieutenant nicht nachmachen können, habe ich keine Sorge. Auch für unser Gebiet gilt ein ähnliches Wort: so lang sie unseren Dr. phil. nicht nachmachen können, behalten wir die Oberhand.

Gegenüber diesem von allen Seiten zugegebenen glänzenden Stande unserer chemischen Technik und der ausgezeichneten Beschaffenheit ihrer Hülfskräfte berührt es seltsam, dass gerade in letzter Zeit eine Bewegung sich geltend gemacht hat, durch welche eine fundamentale Änderung in dem bewährten Ausbildungsgange des Chemikers bewirkt werden soll: ich meine die Bewegung für die Einführung eines Staatsexamens für Chemiker. Als ich im vorigen Sommer nach längerer Abwesenheit von Deutschland heimkehrte, und diese Bewegung im lebhaftesten Gange fand, war ich förmlich erschrocken. Denn ich war eben in England gewesen, wo ich die angesehensten und einsichtigsten Fachgenossen in eifriger Arbeit gefunden hatte, mit ihrem allseitig als schädlich erkannten Prüfungssystem aufzuräumen, und ich hatte im Interesse der Wissenschaft soviel ich konnte gethan, um ihnen dabei zu helfen. Und in Deutschland, wo wir wie allgemein anerkannt bessere Erfolge erreicht hatten, als irgend ein anderes Volk, sind wir im Begriffe, den Fehler zu begehen, den die Engländer mit dem Verluste ihrer Vorherrschaft haben bezahlen müssen!

Während die französischen Universitäten endlich den wichtigsten Schritt zur Annäherung an das deutsche Muster durch die Erringung ihrer Unabhängigkeit gethan haben, und im Begriffe sind, ihre Schüler zur deutschen Lernfreiheit heranzubilden, wollen wir den Schritt zurück thun, aus der Freiheit in die Gebundenheit, aus der Bildung wissenschaftlicher Forscher in die Drillung zuverlässiger Arbeiter!

M. H. Ich weiss, dass ich mich mit diesen Worten in Gegensatz stelle zu der Meinung der Mehrzahl der Männer, die sich in dieser Sache bisher haben vernehmen lassen, ja zu dem, was mein nächster Kollege in der Wissenschaft und mein nächster Kollege in unserer Gesellschaft — zwei Männer, die Freunde zu nennen ich die Ehre habe — vertreten. Aber hier steht mehr auf dem Spiele, als persönliche Beziehungen, die ja ohnedies durch sachliche Meinungsverschiedenheiten nicht getrübt werden sollen, hier handelt es sich um die Zukunft unserer Wissenschaft und unseres Volkes, und da müsste ich es als eine grobe Pflichtverletzung ansehen, wenn ich nicht alle anderen Rücksichten beiseite setzte, um das zur Geltung zu bringen, was eine lange Beschäftigung mit dem Gegenstande,

Nachdenken und Erfahrung mich sehen lassen. Es ist ein Ding um rein wissenschaftliche Ansichten, die man der klärenden Wirkung der Zeit überlassen kann, auch wenn man im Gegensatze zu der Tagesmeinung das Rechte gefunden zu haben glaubt, und ein anderes Ding um Fragen von unmittelbarer Bedeutung für die wirtschaftliche und wissenschaftliche Entwicklung der Nation: dort kommt es auf die Zeit, innerhalb deren die Erkenntnis durchdringt, nicht viel an, hier, aber alles. Und deshalb, m. H., wenn Sie geneigt sind, irgend welchen Wert auf eine Überzeugung zu legen, die das Ergebnis langer und liebevoller Beschäftigung mit der Frage der wissenschaftlichen Erziehung ist, so möchte ich Ihnen mit aller Wärme deren ich fähig bin, an das Herz legen: widersetzen Sie sich dieser Bewegung aus allen Kräften, verhindern Sie, dass durch gutgemeinte, aber in ihrer Tragweite nicht übersehbare Massregeln ein blühender Zustand, der Stolz und Gewinn unseres Volkes auf das Spiel gesetzt wird.

Sie werden sagen: wozu die Erregung? Wir wollen doch nur festigen, was vorhanden ist, wir wollen nur durch das Examen feststellen, dass die Studierenden wirklich das gelernt haben, was die Professoren sie lehren wollen. Ich muss antworten: dazu ist ein Examen gar nicht imstande.

Wir haben vorher gesehen, was die wichtigste Eigenschaft des deutschen Chemikers ist: er hat gelernt, wie man ungelöste Probleme bewältigt, wie man aus dem Bekannten in das Unbekannte eindringt. Welche Form der Prüfung giebt es, die uns von dem Vorhandensein einer solchen Fähigkeit überzeugen kann? Offenbar nur die eine, dass man den Mann eine solche Aufgabe lösen lässt, und ihn dabei beobachtet. Das kann nicht im Laufe einiger Stunden oder Tage geschehen, denn es setzt die wirkliche Ausführung einer Forschungsarbeit voraus. Eine solche Einrichtung braucht aber nicht erst geschaffen zu werden, denn Sie alle wissen, dass sie in der Gestalt der Doktorarbeit vorhanden ist. Sie ist auch nicht an den Titel gebunden, denn während meiner Thätigkeit am Rigaschen Polytechnikum wurde als wesentlicher Bestandteil der Diplomprüfung eine wissenschaftliche Arbeit eingeführt, und dass es sich dabei nicht um ein persönliches Vorurteil meinerseits gehandelt hat, wird dadurch bewiesen, dass mein Amtsnachfolger die Einrichtung nunmehr zehn Jahre lang beibehalten hat, obwohl es ihm leicht gewesen wäre, sie wieder abzuschaffen, wenn er sie als unzweckmässig angesehen hätte.

Aber wir wollen ja die wissenschaftliche Arbeit nicht abschaffen, sie bildet ja einen Teil der vorgeschlagenen Prüfungsordnung — wird erwidert werden. Ich muss erwidern, dass sie durch die Prüfungsordnung thatsächlich, wenn nicht abgeschafft, so doch wesentlich abgeschwächt werden wird. Statt aller theoretischen Auseinandersetzungen erinnere ich nur an das Schicksal der medicinischen Doktordissertationen, deren frühere wissenschaftliche Bedeutung seit der Staatsprüfung mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt worden ist. Ich will kein Urteil an diese Thatsache knüpfen; es ging vielleicht wegen anderer Zwecke nicht anders. Kann man aber gegenwärtig noch sagen, dass irgend ein wesentlicher Teil der medicinischen Wissenschaft in den Dissertationen enthalten ist? Von den chemischen Dissertationen kann man es sagen.

Ich bin weit entfernt, den gegenwärtigen Zustand des chemischen Unterrichts, wie er an den Hochschulen erteilt wird, für unverbesserbar zu halten: auch habe ich meinerseits Mühe, und ich darf auch sagen Opfer daran gewendet, dass er an der Stelle, an der ich zu wirken die Ehre habe, verbessert wird, und zwar ganz besonders nach der Seite der angewandten Chemie, nachdem in der Richtung meines besonderen Lehrauftrages, der physikalischen Chemie, das Erforderliche erreicht war. Und ich halte meine Thätigkeit nach dieser Richtung keineswegs für abgeschlossen.

Aber wenn wir verbessern, so sollen wir es auf den Wegen thun, die sich bisher so über alle Erwartung bewährt haben, auf den Wegen des freien Studiums und der wissenschaftlichen Vertiefung. Dass ein Examen dazu das richtige Mittel ist, kann sich vielleicht der Praktiker denken, dessen Erinnerungen an diese Prozedur verblasst sind, aber nicht der im Lehramt Stehende, dem immer wieder ins Bewusstsein tritt, wie ausserordentlich der Ausfall eines Examen von Zufälligkeiten und von Eigenschaften des Kandidaten abhängt, die mit wissenschaftlichen Kenntnissen und Fertigkeiten nur in sehr entferntem Grade verwandt sind. Das Examen ist ein so schlechtes Mittel, um über die wissenschaftliche und inventive Fähigkeit eines Chemikers Auskunft zu erlangen, dass wir es nur anwenden dürften, wenn kein anderes vorhanden ist. Und das Bestehen des Examens ist ganz und gar keine Sicherheit dafür, dass der Kandidat bei der praktischen Arbeit das

leistet, was er soll: denn darauf hin kann er ja nicht examiniert werden.

Aber die beklagenswerte Ungleichförmigkeit in der Ausbildung der heutigen Chemiker! höre ich wieder sagen. Ich finde diese Ungleichförmigkeit nicht beklagens- sondern wünschenswert; zudem ist sie wegen der Beschaffenheit der menschlichen Natur unvermeidlich. Kann man es im Ernste anstreben, von dem jungen Chemiker eine auch nur einigermaassen zulängliche Kenntnis aller der Gebiete zu erwerben, in denen er später möglicherweise thätig sein wird? Bilden wir doch ruhig, jeder ein nach seiner Art Organiker, Analytiker, Elektrochemiker, Physikochemiker, physiologische Chemiker, und wie die Spielarten noch sonst heissen mögen, aus: unsere Schüler werden von den entsprechenden Gebieten der Technik um so lieber aufgenommen werden, und werden sich in dem selbstgewählten Kreise um so glücklicher fühlen. Gerade weil wir in Deutschland diesen ausgedehnten Bedarf an Chemikern haben, dürfen wir sie specialisieren, ohne fürchten zu müssen, ihnen die Zukunft zu verderben.

Aber die Einseitigkeit! höre ich wieder rufen. Das ist auch wieder so ein Wort. Wer von uns ist nicht einseitig! Und gerade in der Technik ist bekanntlich die Einseitigkeit der beste Weg zum Gewinn. Die Natur aber ist überall vollständig, und an welcher Stelle wir uns in sie vertiefen, sie führt uns immer in den Mittelpunkt. Und haben wir sie an einer Stelle soweit erfasst, dass wir eine Gruppe von Thatsachen wirklich beherrschen, so ist uns diese der Schlüssel zu ungeahnt vielen anderen Dingen, deren Zusammenhang uns nie in den Sinn gekommen wäre. Das kleinste Stückchen Natur, das wir klar erfasst haben, ist uns ein untrüglicher Weiser und Maassstab, um andere Erkenntnis zu erlangen und zu prüfen. Wenn irgendwo, so gilt hier das Wort: Was du ererbt von deinen Vätern hast, erwirb es, um es zu besitzen. Das Ererbte ist, was wir von unseren Lehrer vernommen haben: wir besitzen es erst, wenn wir es selbst an der Natur erprobt haben, und nicht früher. Solcher Erwerb ist aber der Natur der Sache nach nur an begrenzten Stellen möglich, und darum müssen wir einseitig bleiben.

Schliesslich noch ein Gesichtspunkt. Wenn wir examinieren, so dürfen wir es nur in bezug auf den anerkannten Bestand der Wissenschaft; das Neue, noch nicht in den allgemeinen Zusammenhang Gebrachte, muss notwendig fortbleiben. Die Technik nicht minder als die Wissenschaft bewegt sich aber gerade in diesen neuen Gebieten. Wo soll der junge Chemiker lernen, wie er sich dem Neuen gegenüber verhalten soll, wenn er es nicht während seiner Studienzeit gethan hat? Und wie soll er in der Technik vorwärts kommen, wenn er nicht das Neue beurteilen und ergreifen gelernt hat? Ebensowenig wie der, der nur mit der Eisenbahn zu reisen gewohnt ist, jemals neue Länder entdecken wird, so wenig wird der am Wohlbekannten allein geschulte Chemiker einen technischen Fortschritt bewirken. In der Technik herrscht aber das Gesetz des Erstgekommenen mit grausamer Strenge.

H. V.! Warum ich gerade Ihnen diese Betrachtungen vorlege, wird Ihnen aus ihrem Inhalte verständlich geworden sein. Jeder von Ihnen, der in der Elektrochemie thätig geworden ist, ist es nicht aus seinem Schulsack geworden, sondern dadurch, dass er neue Bahnen gesucht hat. Wo kann ich daher einen Kreis finden, der besser vorbereitet ist, das zu beurteilen, was ich eben darzulegen mich bemüht habe? Und kaum irgendwo konnte besser, als in dieser Frage der Leitgedanke unserer Gesellschaft zur Geltung kommen, dass Wissenschaft und Praxis auf das Engste zusammengehören, und die eine von der anderen ebenso zu lernen hat, wie umgekehrt.

Direktor Dr. Böttinger: Ich möchte mir in erster Linie gestatten, unserem ersten Vorsitzenden den herzlichsten Dank auszusprechen, auch namens der Gesellschaft für den so interessanten Einblick in Anschauungen, die, wenn sie auch mit vielen der unsrigen nicht übereinstimmen, doch für uns ausserordentlich wertvoll sind.

Ich möchte mir aber erlauben, anzufragen, ob wir die Diskussion über diesen Vortrag nicht vertagen wollen. Wie Sie aus unserer Tagesordnung ersehen, haben wir uns nachher bei dem geschäftlichen Teile zu befassen mit einer Eingabe des Vereins Deutscher Chemiker, die diese Frage gerade als Spezialfrage behandelnd an die Reichsregierung gerichtet worden ist. Wir würden, wenn wir die Diskussion vertagen, dadurch unseren hochgeehrten Gästen es ermöglichen, dass die Vorträge ohne Unterbrechung vor sich gehen können, und wir würden die Zeit unserer hochverehrten Gäste nicht mit einer Materie in Anspruch nehmen, die ihnen vielleicht doch nicht

das Interesse bietet, da es sich doch hier mehr um interne Fragen der Gesellschaft handelt. Ich stelle der Versammlung anheim, ob sie damit übereinstimmt, die Diskussion zu vertagen. (Einverstanden.)

Ich nehme an, dass die Versammlung mit diesem Antrage einverstanden ist. Ich lasse eine Pause von 5 Minuten eintreten, welche erforderlich ist, um die Apparate des Herrn Pfleger zu richten. (Pause.)

Vorsitzender: Wir schreiten nun zum dritten Punkte unseres wissenschaftlichen Programmes und ich bitte Herrn Pfleger aus Frankfurt, das Wort zu ergreifen

ÜBER ELEKTRISCHE ÖFEN.

Durch den in so hohem Masse interessanten Vortrag des Herrn Prof. Linde haben Sie Mittel und Wege kennen gelernt, um in grösserem Umfange auf sehr bequeme Weise ausserordentlich tiefe Temperaturen zu erzeugen. Das Gebiet, das ich streifen werde, ist das genau entgegengesetzte, nämlich das Gebiet extrem hoher Temperaturen, wie wir solche heute mittels elektrischer Heizung hervorbringen können. Wie Sie wissen, datiert der gewaltige Aufschwung der elektrischen Heizungstechnik erst seit der fabrikmässigen Darstellung von Calciumcarbid, und seit dieser Zeit wenden auch die Chemiker mehr ihr Augenmerk dem neuen Hilfsmittel zu. Wohl war bereits vor dieser Zeit eine Reihe elektrischer Öfen konstruiert, allein man kannte, abgesehen von der Darstellung des Siliciumcarbids, des sogen. Carborundums, keine richtige Verwendung dafür, und erst seit der Darstellung des Calciumcarbids hat man einsehen gelernt, dass die elektrische Heizung sich für die verschiedenartigsten Zwecke verwenden lässt, und man kann heute bereits mit Fug und Recht von einer Chemie des Lichtbogens sprechen. Mit der Bearbeitung dieser Chemie des Lichtbogens ist bislang fast ausschliesslich nur Moissan beschäftigt, und die deutschen wissenschaftlichen Institute haben bis jetzt kaum ein einziges Faktum geliefert. Es liegt dies offenbar nur daran, dass unseren deutschen Laboratorien keine solche Kraftquellen zur Verfügung stehen, wie sie Moissan benutzt. Dass unsere chemischen Laboratorien nur sehr wenig Strom zur Verfügung haben, weiss ich aus folgendem. Die Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt baut elektrische Öfen für die verschiedenartigsten Zwecke, und dieses Etablissement hat vielen Laboratorien bereits Öfen geliefert, aber stets handelte es sich nur um „Öfchen", die nur mit kleinen Strommengen betrieben werden sollten, mit solchen Strommengen, die wohl zur Not ausreichen, vor einem Auditorium mal einen kleinen Regulus aus Chrom oder einem ähnlichen strengflüssigen Material zusammenzuschmelzen, die aber nicht ausreichend sind, ein systematisches Studium der Chemie des Lichtbogens zu ermöglichen. Und es liessen sich doch heute, wo in den meisten der in Betracht kommenden Städten elektrische Zentralen vorhanden sind, leicht und mit verhältnismässig geringem Kostenaufwand elektrische Heizeinrichtungen schaffen.

Ich ziehe hier zum Vergleich die Frankfurter Verhältnisse heran. Dort haben wir im städtischen Netz Wechselstrom von 3000 Volt. Um damit eine elektrische Schmelzanlage einzurichten, von 1000 Amp. und 60—65 Volt, waren zwei 30 Kilowatt-Transformatoren erforderlich à 1800 ℳ = 3600 ℳ, und die Installation inkl. Instrumente soll noch 1400 ℳ kosten, das wären zusammen 5000 ℳ für eine Anlage, mit der man wohl alle in Betracht kommenden Untersuchungen ausführen könnte. Und das will viel sagen, denn das in Betracht kommende Untersuchungsgebiet ist ausserordentlich gross und nach den verschiedensten Richtungen hin Erfolg versprechend: es werden neue Anregungen bekommen die reine Chemie, die mineralogische und geologische Chemie und die technische Chemie. Die Technik ist hier der Wissenschaft vorausgeeilt, denn die Fabrikation von Calciumcarbid nimmt heute bereits eine Achtung gebietende Stellung ein, und wohl selten hat die fabrikmässige Darstellung eines chemischen Produkts in so kurzer Zeit so grosse Dimensionen angenommen wie die Darstellung von Carbid. Selbst in Ländern, wo bislang keine oder nur eine sehr untergeordnete chemische Industrie bestand, geht man mit aller Energie an die Fabrikation von Carbid besonders unter Benutzung von Wasserfällen, wie z. B. in Spanien. Auf dieses Land komme ich gleich zurück.

Ich habe eben gesagt, dass die Carbidanlagen vorzugsweise an Wasserfällen errichtet werden. Es hat dies seinen Grund darin, dass zur Carbidbildung sehr viel Energie erforderlich ist. Die Carbidöfen



sind kolossale Kraftfresser. Ein Ofen, in welchen ein Strom von 250—300 elektrischen Pferdestärken geschickt wird, ist gar kein grosser Apparat.

Nach einer thermochemischen Berechnung von Pictet kann man theoretisch mit einer Pferdekraft in 24 Stunden ca. 4 kg Carbid herstellen. Es ist nun bereits eine grosse Anzahl von Carbidöfen konstruiert worden, und alle Vorrichtungen sollen den Zweck haben, die Ausbeute an Carbid zu steigern, und es soll Öfen geben, die 9—12 kg gutes Carbid pro Pferdekraft in 24 Stunden geben. Diesen Angaben muss man absolut skeptisch gegenüberstehen. An den Verhältnissen des Lichtbogens, d. h. dessen Temperatur, dessen Länge und Ausbreitung bei gegebenen elektrischen Verhältnissen können alle Ofenkonstruktionen nichts ändern. Wenn dafür gesorgt wird, dass im Bereich der Bogenzone sich die richtige Menge richtig zusammengesetztes Rohmaterial vorfindet, so muss der Ofen auch das Maximum der Ausbeute ergeben. Der einzige Punkt, wo der Ofenkonstrukteur vielleicht einsetzen könnte, zur Steigerung der Ausbeute, wäre die Vorwärmung des Rohmaterials, und dazu könnte man vielleicht das massenhaft entweichende Kohlenoxyd mitverwenden; entweicht doch auf zwei Tonnen Carbid nahezu eine Tonne Kohlenoxyd.

Ich selbst kenne einen sehr drastischen Fall, wo die Angaben des Ofenbauers in Betreff der Leistungsfähigkeit des Ofens sich sehr bald als unwahr herausgestellt haben: eine spanische Firma hatte sich englische Carbidöfen beschafft, die 12 kg pro Pferdekraft in 24 Stunden liefern sollten. Aber als der Betrieb eröffnet wurde, schmolzen die Öfen zu einem Haufen Schlacke zusammen. Daraufhin beschaffte sich die Firma Öfen aus Deutschland und zwar von der Frankfurter Scheideanstalt. Auch die ganze übrige Apparatur war aus Deutschland, nämlich die Mahl- und Mischeinrichtungen vom Grusonwerk und die Dynamo von 2000 Amp. und 50 Volt von Lahmeyer in Frankfurt. Bis die ganze Einrichtung an Ort und Stelle war, kostete dieselbe ein Heidengeld: der lange Transport bis ins Land, die hohen Eingangszölle und die schwierige Verbringung an Ort und Stelle. Die Anlage befindet sich nämlich tief in den Pyrenäen, ca. 1000 m über dem Meeresspiegel, etwa 5 Stunden von der nächsten Eisenbahnstation entfernt, an einem Wasserfall des Tejo. Die ganze Anlage ist nur als Versuchsanlage zu betrachten und als Vorläuferin einer sehr grossen Anlage, die eben am Ebro im Entstehen begriffen ist, etwas unterhalb derjenigen Stelle, wo die chemische Fabrik Griesheim eben eine grössere elektrochemische Fabrik für Alkali und Chlorkalk errichtet.

Zur Inbetriebsetzung dieser kleinen Anlage bin ich anfangs dieses Jahres an Ort und Stelle gewesen. Meine Erlebnisse in Spanien würden Stoff zu einer ganz amüsanten Plauderei abgeben, aber das würde mich hier zu weit führen.

Die Wasserfälle sind in Spanien ausserordentlich zahlreich und äusserst billig: an die Eigentümerin, nämlich die Regierung, braucht in den ersten 10 Jahren gar keine Abgabe gezahlt zu werden und erst nach 10 Jahren eine entsprechende Gebühr. Es ist dies eine ganz vernünftige Massnahme seitens der Regierung, um die Industrie im Lande zu fördern, und es hat denn auch z. B. die Spinnerei und Weberei in der Provinz Catalonien einen solchen Aufschwung genommen, dass diese Provinz fast neben unsre deutschen Spinnerei- und Weberei-Zentren gestellt werden kann.

Dass ein Gebiet mit so zahlreichen und so billigen Wasserkräften sich für Carbidfabrikation eignet, liegt auf der Hand, um so mehr als auch die menschlichen Arbeitskräfte billig sind und sich Kalk an Ort und Stelle vorfindet und bloss geholt zu werden braucht ohne jemand zu fragen. Coks muss allerdings aus England beschafft werden. Man will nun auch in der That grosse Carbidmengen in Spanien herstellen: die am Ebro zu errichtende Anlage soll für eine jährliche Produktion von 30000 tons eingerichtet werden. Sie werden fragen, ja wohin denn damit. Da ist nun in Spanien ausser für Lichtzwecke noch eine Verwendung ins Auge gefasst, die wenn sich die durch Vorversuche erzielten Resultate bestätigen sollten, allerdings enorme Quantitäten Carbid verschlingen würde, nämlich die Reblausvertilgung. Ich weiss aus eigener Anschauung, wie furchtbar die Reblaus in Spanien gehaust hat. Wenn sich in der That herausstellen sollte, dass im Carbid ein sicher wirkendes Mittel gegen den so gefürchteten Rebenschädling gefunden ist, dann wäre dies nicht allein für Spanien, sondern für alle Weinbau treibenden Länder von grösster national-ökonomischer Bedeutung.

Doch nun wieder zurück zur Carbid-Fabrikation. Die Konstruktion der verschiedenartigen Carbid-Öfen ist Ihnen aus unserer Vereinszeitschrift und aus der vorzüglichen kleinen Schrift von Borchers bekannt.



Der Betrieb einer Calciumcarbid-Fabrik ist äusserst einfach. Koks und Kalk werden gemahlen, und zwar soll der Koks etwas feiner gemahlen werden wie der Kalk, und dann werden beide Substanzen gemischt in solchem Verhältnis, dass Calciumoxyd und Kohlenstoff in ungefähr theoretischen Mengen vorhanden sind. Diese Mischung wird dem Ofen kontinuierlich zugeführt. Es wird behauptet, dass der Kalk bei der Carbid-Darstellung schmilzt, und dies sei der Grund, weshalb man den Kalk von gröberem Korn anwenden könne. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich direkte Versuche in grösserem Umfange angestellt, und diese Versuche haben ergeben, dass Kalk unter genau denselben Verhältnissen, unter denen aus einem Gemisch von Koks und Kalk die Carbidbildung flott von statten geht, nicht schmelzbar ist, wohl aber verflüchtigt sich ein ganz erheblicher Prozentsatz an Kalk und setzt sich in dem Gasabzugskanal in Form eines äusserst zarten Sublimates ab. Ich bin daher geneigt, dem dampfförmigen Kalk eine Rolle bei der Carbidbildung zuzuteilen.

Die gegenwärtig im Betrieb befindlichen Carbid-Öfen sind nicht zum Abstechen des geschmolzenen Carbids eingerichtet, sondern es werden im Ofen grosse Carbidblöcke erzeugt, die nach dem Herausnehmen aus dem Ofen und nach dem Erkalten in grobe Stücke zerschlagen und luftdicht verpackt werden. In Amerika geht man jetzt bereits so weit, dass man Blöcke bis zum Gewicht von 200 kg erzeugt. Bei einigermassen guter Ofenführung sind diese Blöcke in sich und die einzelnen Blöcke unter sich annähernd konstant zusammengesetzt.

In den erstarrten Carbidblöcken und zwar in dem untersten Teile derselben finden sich häufig glänzende Metallkugeln eingelagert, bestehend aus Ferrosilicium und herrührend aus dem Eisenoxyd und der Kieselsäure der Koksasche. Die Thatsache, dass sich dieses Eisensilicid bilden und sich zu grösseren Königen vereinigen kann, ist höchst bemerkenswert, wenn man sich überlegt, in wie feiner Verteilung und wie dünn gesäet sich die Komponenten im Ausgangsmaterial vorfinden. Durch die Bildung von grösseren Ferrosiliciumkugeln wird dargethan, dass das Carbid im Ofen so dünn geschmolzen ist, dass dasselbe wie ein Flussmittel wirkt. Aber trotz dieser Dünnflüssigkeit läuft beim Öffnen eines Abstichloches das Carbid nur zum Teil aus dem Ofen ab, und der Rest erstarrt zu einer Ofensau, die recht unangenehm werden kann. Aus diesem Grunde ist man darauf angewiesen, im Ofen grössere Blöcke zu erzeugen und den Ofen so zu konstruieren, dass diese Blöcke bequem herausgenommen werden können.

So viel über Carbid-Darstellung. Nunmehr noch einige Worte über weitere pyrogene Reaktionen.

Wie Sie wissen, sind im elektrischen ausser den schwer reduzierbaren Metallen noch Nitride, Phosphide, Silicide Carbide und Sulfide dargestellt worden. Durch Wasser zersetzbare Nitride sind bekanntlich von Erdmann im Urgestein aufgefunden worden, und diese Ammoniakquelle hat vielleicht zuerst eine Vegetation auf unserem Planeten ermöglicht. Weiterhin kennen Sie Moissans Hypothese betreffend die Erdölbildung aus Carbiden. Wie man sich auch zu diesen Hypothesen stellen mag, interessant und plausibel sind dieselben jedenfalls, und es steht zu erwarten, dass wir in dieser Hinsicht noch manchen neuen Gesichtspunkt gewinnen werden.

Bei den oben angeführten Arbeiten sind elektrische Öfen verwendet worden, die nicht gestatteten, auf die gasförmigen Reaktionsprodukte Rücksicht zu nehmen. Eine bedeutende Erweiterung erfährt nun das Arbeitsgebiet, wenn man sich geschlossener und mit Gasabzug versehener Apparate bedient, etwa von der Art wie der hier aufgestellte Destillierofen. Man hat damit nicht nur die Möglichkeit, Destillationen schwer flüchtiger Körper vorzunehmen, sondern man kann auch den genauen Reaktionsverlauf im Lichtbogen studieren. Dadurch werden die paar umkehrbaren Reaktionen, die wir bis jetzt kennen, um ein Bedeutendes vermehrt werden.

Weiterhin haben wir die Möglichkeit, das Verhalten von Gasen im Lichtbogen kennen zu lernen und die Reaktionen von Gasen auf feste Körper zu verfolgen. Mit Gasen arbeitet man hierbei am bequemsten in der Weise, dass man als obere Kohle ein Kohlerohr verwendet, durch dessen Seele das Gas zugeführt wird. Auf diese Weise habe ich z. B. verschiedene Metalle im Wasserstoffstrom destilliert. Obwohl nur reinste Metalle zur Anwendung kamen und der Wassertoff sorgfältig gereinigt und getrocknet wurde, entwichen hierbei höchst übelriechende Dämpfe, die sich dann zu den vorliegenden schwarzen Pulvern verdichteten. Möglicherweise liegen hier Metall-Wasserstoffverbindungen, also sog. Hydride vor.



Durch Einleiten von Chlor durch das Kohlerohr kann man leicht verschiedenartige und sonst schwer zugängliche Chloride darstellen und selbst Kohlenstoff scheint bei Lichtbogentemperatur mit Chlor zu reagieren. Leitet man statt Chlor Salzsäure- oder Flusssäuregas ein, so kann man möglicherweise zu Halogenkohlenwasserstoffen gelangen. Es dürfte sich überhaupt auch die organische Chemie zu verschiedenartigen pyrogenen Reaktionen der elektrischen Heizung bedienen. Für derartige Zwecke, wo in den meisten Fällen ja keine so hohen Temperaturen am Platze sind wie sie der Lichtbogen giebt, dürften Öfen mit Widerstandsheizung am Platze sein, um so mehr als sich auch Öfen dieser Art für die verschiedenartigsten Zwecke konstruieren lassen.

Es ist nicht meine Aufgabe, die in dem Gesagten nur in flüchtigen Umrissen skizzierten Reaktionen eingehender zu verfolgen. Sollte ich aber zu ähnlichen Arbeiten angeregt haben, so betrachte ich meinen Zweck als erfüllt.

Vorsitzender: Ich danke in Ihrem Namen dem Herrn Vortragenden für seine interessanten Mitteilungen und glaube auch, namens der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft aussprechen zu dürfen, dass die Anregung auf fruchtbaren Boden gefallen ist. Wir sind theoretisch über das einigermassen klar, was durch hohe Temperaturen gegeben ist. Es findet da eine Art von umgekehrter Chemie statt, indem vorwiegend die Reaktionen erfolgen, welche Wärme binden, und nicht wie bei gewöhnlicher Temperatur die, welche Wärme entwickeln.

Direktor Rathenau: Wenn ich mir einige Bemerkungen gestatten darf zu den sehr interessanten Ausführungen des Herrn Vorredners, so möchte ich darauf aufmerksam machen, dass der Herr Vorredner meinte, dass kontinuierliche Oefen sich heute nicht im Betriebe befinden. Ich möchte das dahin etwas modifizieren, dass diejenigen Fabriken, die heute einen grossen Teil des Carbidbedarfs von Deutschland und auch des Auslandes herstellen (Bitterfeld und Neuhausen), es sich zur Aufgabe gemacht haben, den Carbidbetrieb möglichst dem Hochofenbetrieb zu akkomodieren. Sie versuchen ihr Ziel dadurch zu erreichen, dass sie ihre Oefen so konstruieren, dass das Material oben eingeführt wird und die Produkte unten austreten, mit anderen Worten, dass ein kontinuierlicher Betrieb entsteht. Ein solcher kontinuierlicher Betrieb ist schon über ein Jahr vorhanden. Es sind zwei Modelle von Oefen in den genannten Fabriken in Betrieb und man würde nie mehr übergehen zum diskontinuierlichen Betrieb. Schon an dem Material, das im Handel ist, erkennt man, dass es geschmolzen ist. Die Schwierigkeit, die der Herr Vorredner hervorhob, dass das Material nicht aus dem Ofen austritt, findet bei einer gewissen Änderung des Prozesses nicht statt. Es ist mir leider nicht möglich gewesen, den Wunsch zur Ausführung zu bringen, den ich ganz intensiv hegte und bei welchem Herr Oskar von Miller mir entgegenzukommen versucht hatte, Ihnen hier in den Isarwerken einen kontinuierlichen Carbidofen vorzuführen. Es stellte sich nämlich 6 oder 8 Wochen vorher heraus, dass wir nicht in der Lage waren, die genügenden Transformatoren zu beschaffen. Der vorhandene Strom ist auf 5000 Volt gespannt, und bekanntlich braucht ein Carbidofen eine geringere Stromstärke.

Professor Kahlbaum: Wenn ich nicht irre, hat der Herr Vorredner gesagt, er habe auch Zinn destilliert. Ich selber habe auch Metalldestillationen im verdünnten Raume gemacht. Es ist mir gelungen, Silber und Kupfer zu destillieren. Bei Versuchen mit Zinn habe ich aber bei derselben Temperatur nicht den geringsten Beschlag bemerkt.

Pfleger: Ich habe hier eine grössere Portion destilliertes Zinn und Kupfer. Merkwürdigerweise haben diese Destillate eine schwarze Farbe, die vielleicht darauf schliessen lässt, dass nicht reine Metalle, sondern Wasserstoffverbindungen vorliegen, um so mehr, da bei diesen Versuchen immer ein höchst unangenehmer Geruch entweicht. Die Dämpfe werden weit weggeführt und setzen sich erst in der dritten oder vierten Vorlage ab. Es sind wirklich Gase.

Professor Kahlbaum: Sind sie spektroskopisch untersucht worden?

Pfleger: In Beziehung auf Reinheit werden sie alle bisher dargestellten Metalle übertreffen.

Professor Kahlbaum: Ich habe spektroskopische Untersuchungen gemacht und habe eine grosse Anzahl von Linien vorgefunden, die sich nicht als dem Metall angehörend erwiesen haben. Beim Zinn interessierte es mich besonders, weil es sich nicht



um reines Zinn, sondern um eine Wasserstoffverbindung handelte. Es lässt sich das spektroskopisch sehr leicht finden.

Pfleger: Man muss den Tiegel, der das Metall enthält, etwas möglichst hoch setzen. Wenn man ihn zu tief setzt, kommt nicht viel aus dem Ofen heraus; man muss den Tiegel so setzen, dass er nahe an dem Abzugsrohre sitzt, so dass die abweichenden Dämpfe durch den Wasserstoffstrom abgeführt werden.

Vorsitzender: Ich glaube, wir überlassen die Feststellung dieser Einzelheiten der Privatdiskussion der beiden Herren.

Dr. Goldschmidt: Ich möchte bemerken, dass das Zinn bei nicht allzu hoher Temperatur destilliert. Es destilliert etwas über der Reduktionstemperatur seines Oxydes. Die besten metallurgischen Oefen haben immer noch einen Verlust von 2⁰/₀, der sich dadurch erklärt, dass die Temperatur etwas zu hoch getrieben wird.

Vorsitzender: Weiter wird in dieser Angelegenheit das Wort nicht gewünscht.

Ich möchte dann eine Sache vorbringen, die zwar nicht in der Tagesordnung aufgeführt ist, die Sie aber nur kurze Zeit in Anspruch nehmen wird. Herr Dr. Liebmann ist in der Lage, uns Vergleichungen des Frankfurter Ofens mit den Arbeiten der Pariser Forscher vorzulegen.

(Pfleger schmilzt inzwischen Chrompulver zu einem Regulus in einem Ofen der in Fig. 2 dargestellten Konstruktion.)

Vorsitzender: Ich danke dem Herrn Pfleger ganz besonders dafür, dass er uns auch den Betrieb seines elektrischen Ofens zeigte.

Das Wort hat der Herr Dr. Liebmann.

Dr. Liebmann: Hochgeehrte Anwesende! Herr Pfleger hat unter den soeben demonstrierten elektrischen Oefen auch des elektrischen Destillierofens Erwähnung gethan, den ich Ihnen angesichts seiner verschiedenartigen Verwendbarkeit und vielfachen Brauchbarkeit besonders empfehlen möchte. Ich fühle mich dazu um so mehr veranlasst, als die vor kurzem darüber veröffentlichte Notiz von den meisten von Ihnen übersehen worden sein dürfte, und selbst in dem soeben erschienenen Jahrbuch der Elektrochemie 1896 ist über die eigentliche Bestimmung dieser Oefen keine Erwähnung geschehen.

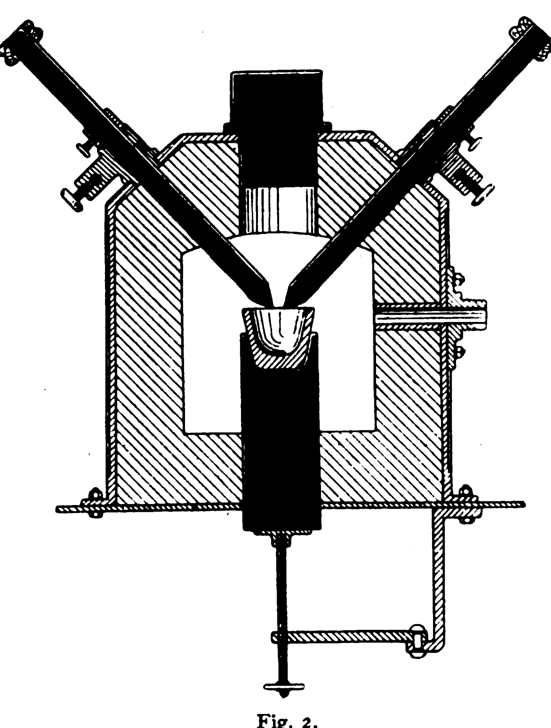


Fig. 2.

Mit der Ausführung einer Reihe elektrothermischer Versuche beschäftigt, machte sich mir das

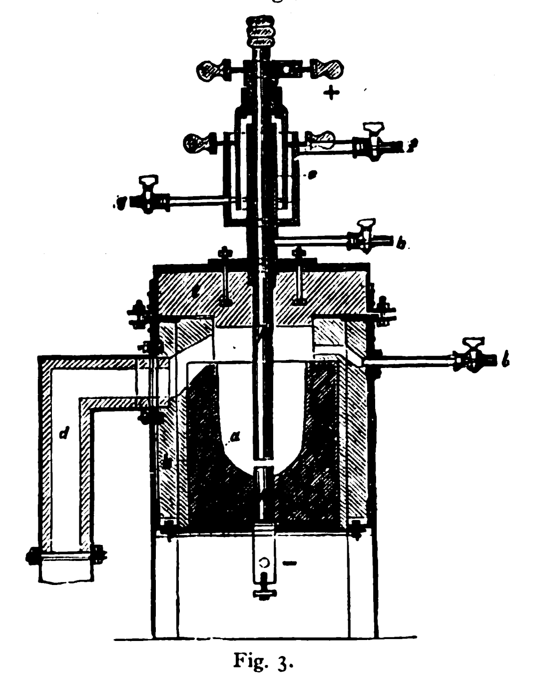


Fig. 3.

Bedürfnis nach einem brauchbaren Ofen zur elektrischen Darstellung von Phosphor zu Demonstrationszwecken geltend. Auf meine Anregung und Ver-

anlassung hin wurde daher von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. dieser Destillierofen (Fig. 3) gebaut, der seiner Bestimmung sehr wohl und vorteilhaft entspricht. Gemäss der Vorschrift Readman's wird der Ofen mit einem Gemenge von Calciumphosphat, Kohle und Sand oder besser noch Kaolin beschickt und die zur Reduktion erforderliche hohe Temperatur durch den im Inneren des Ofens arbeitenden Lichtbogen erzielt. Die Gewinnung und Destillation des Phosphors muss unter Abschluss der Luft zur Vermeidung jeglicher Verbrennung desselben vorgenommen werden, weswegen während des ganzen Prozesses durch diese Hähne ein indifferentes Gas, etwa Leuchtgas zugeführt wird. Das betreffende Gas hat ausserdem den Zweck, den nötigen Druck zur Austreibung des freiwerdenden Phosphors herzustellen. Der überdestillierende Phosphor passiert hierauf diesen Kanal und wird unter Wasser aufgefangen, um nötigenfalls umgeschmolzen zu werden. Er ist bei Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen von vorzüglicher Reinheit. Laut Readman, der in einer Art Cowles-Ofen arbeitete, werden auf diese Weise 86 % des im Gemenge enthaltenen Phosphors erhalten. Die Prozedur in unserem Versuchsofen ist absolut gefahrlos für die Anwesenden und ohne merkliche Belästigung, wenn man die durch die Erfahrung sich ergebenden Versuchsbedingungen strikte einhält. Deswegen eignet sich der Ofen auch in erster Linie zur Darstellung von Phosphor, zu Demonstrationszwecken.

Es ist mir leider nicht möglich, diesen und einen andern Versuch, den ich auch vorführen wollte, hier vorzuführen, da, wie die gestrigen Vorversuche gezeigt haben, unsere Maschine nicht leistungsfähig genug dazu ist. Wir haben hier nur 150 Ampère Gleichstrom zur Verfügung, und es ist daher nicht möglich, Ihnen mit Vorteil diesen Versuch vorzuführen.

Was den chemischen Prozess zur Darstellung von Phosphor auf elektrischem Wege anlangt, so sei noch erwähnt, dass die Zusätze von Sand bezw. Kaolin lediglich zur Schlackenbildung und zur Erzielung höherer Ausbeutung dienen.

Sie sehen also, m. H., dass das der alte, schon von Wöhler vorgeschlagene Reduktionsvorgang ist, der nur damals keine technische Anwendung finden konnte, weil Wöhler nicht über den elektrischen Lichtbogen verfügte. Aus ebendemselben Grunde war es bekanntlich wohl auch nicht möglich, sein Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid technisch auszuarbeiten.

Readman & Parker (englisches Patent) benutzten 1888 den elektrischen Lichtbogen als Wärmequelle, und damit war der Wöhler'schen Methode die Brauchbarkeit gegeben. Also auch auf dem Gebiet der Phosphorfabrikation hat Wöhler bahnbrechend gearbeitet, er ist also eigentlich der geistige Schöpfer des jetzt allgemein nach Readman & Parker genannten elektrischen Verfahrens zur Fabrikation von Phosphor. Dieser Anschauung hat sich wohl auch das kaiserliche Patentamt angeschlossen, denn Readman & Parker erhielten keinen deutschen Patentschutz auf ihr Verfahren.

Angesichts der Bedeutung, die dasselbe für die chemische Industrie erlangt hat, ist es wohl von Interesse, Ihnen hier einige Daten zusammenzustellen.

Das elektrische Verfahren zur Fabrikation von Phosphor ist somit in Deutschland vollständig freigegeben, und trotz alledem wurde erst in allerletzter Zeit in Deutschland die Fabrikation von Phosphor überhaupt aufgenommen. Wenn man bedenkt, dass im Jahre 1893 der Wert der Einfuhr des Phosphors nach Deutschland sich nahezu auf eine Million Mark stellte, die Ausfuhr dagegen nur etwa den vierten Teil dieser Summe betrug, so ist damit klar bewiesen, dass bedeutende Summen zu Ungunsten unserer Handelsbilanz alljährlich ins Ausland abfliessen und wie sehr dadurch unser Nationalvermögen geschädigt wird. Dabei ist noch die alljährliche Ausfuhr aus Deutschland in Rechnung zu ziehen, denn in Deutschland soll im Jahre 1893 auch noch nicht ein Kilo Phosphor überhaupt technisch fabriziert worden sein. Die angebliche Ausfuhr kann also nur vom Durchgangsverkehr herrühren. Dazu kommt noch, dass gerade bei uns der Verbrauch von Phosphor alljährlich zunimmt. Diese Gesichtspunkte veranlassten auch offenbar die chemische Fabrik Griesheim, die Fabrikation des Phosphors vor einigen Monaten aufzunehmen, und zwar, wie man sagt, durch staatliche Begünstigung. Wie weit sich das Gerücht dabei bewahrheitet, dass der Staat diese deutsche Fabrikation in Griesheim begünstigt, entzieht sich meiner Kenntnis.

Ob die chemische Fabrik Griesheim nach dem Readman-Parker'schen Verfahren oder sonst nach einem elektrischen oder anderen Verfahren Phosphor fabriziert, ist gleichfalls nicht bekannt.

Es soll hier noch erwähnt werden, dass neben

diesem Verfahren, nach dem beispielsweise noch die sämtlichen kleineren Fabriken Russlands und vermutlich auch die 12 ausserdem noch bestehenden Phosphorfabriken, z. B. die Firmen Albright & Wilson in Oldburry bei Birmingham und Cigny & Sohn in Lyon arbeiten, noch eine Reihe neuerer Verfahren existieren, wie das Robinson'sche (Modifikation des Readman-Parker'schen) und das gleichfalls elektrische und technisch anwendbare Desjardin'sche französische (Natriumphosphat, Kieselsäure und Sand: $2\,Na_3PO_4 + 3\,SiO_2 + 5\,C = 3\,Na_2SiO_3 + 2\,P + 5\,CO$) und das in Deutschland patentgesetzlich geschützte Verfahren von Professor Rossel in Bern, der metaphosphorsaure Salze mit Zinkstaub oder Aluminium reduziert (die Reduktion erfolgt bereits über der gewöhnlichen Gasflamme im Glasröhrchen).

Wie sehr das elektrische Verfahren von Readman & Parker zur Darstellung von Phosphor von Bedeutung ist, geht aus der Thatsache hervor, dass in der grossen neuen Phosphorfabrik zu Wedensfield (England), wie behauptet wird, heute schon mehr Phosphor fabriziert wird, als in allen anderen Fabriken der Welt zusammengenommen.

Aus allem dem ersehen Sie, dass auch in diesem Zweige der Industrie die Elektrochemie grosse und glänzende Resultate aufzuweisen hat und dass vielleicht die elektrischen Verfahren die anderen ganz verdrängen werden.

Unser Ofen, m. H., dient aber noch einem zweiten Zweck, er ist, wie Sie vorhin gehört haben, sehr vorteilhaft auch zur Metalldestillation verwendbar. Die Einrichtung des Betriebes sehen Sie an diesem Apparat. Der Betrieb erfolgt also in entsprechender Weise wie beim Betrieb zur Darstellung von Phosphor.

Ich habe zwei Waschflaschen vorgelegt, in der ersten Waschflasche befindet sich Wasser, die zweite Flasche dient dazu, das etwa übergerissene Metall Ihnen auch direkt sichtbar zu machen, indem ich in die Flasche verdünnte Salpetersäure gab, um Ihnen durch Farbenreaktion dies bemerkbar zu machen, z. B. bei Kupfer, das in blaues Nitrat übergeführt wird.

Aber auch bei der Metalldestillation arbeitet man am besten in einer Leuchtgasatmosphäre. Verwendet man statt Leuchtgas beispielsweise Wasserstoffgas, so scheinen sich neben dem feinverteilten Metall feste Wasserstoffverbindungen des Metalls zu bilden. Darüber müssen noch nähere Untersuchungen erfolgen.

In den Ofen können auch mit Leichtigkeit andere Gase zugeführt und auf diese Weise können die mannigfachsten Versuche und Experimente im elektrischen Lichtbogen vorgenommen werden. Es ist möglich, dass dieser Destillierofen in der Technik vielleicht Brauchbarkeit erlangt, und ich behalte mir vor, auf diese und andere neue elektrochemische Verfahren im nächsten Jahr ausführlicher zu sprechen zu kommen.

Im Anschluss an diese kurzen Mitteilungen gestatten Sie mir noch einige Minuten, um mich eines ehrenvollen Auftrags zu entledigen. Herr Professor Moissan, der die wissenschaftliche und auch die technische Chemie schon um eine so grosse Anzahl wertvoller Arbeiten bereichert hat, übersandte mir seine Originalpräparate mit der speziellen Weisung, sie hier auszustellen. Die Präparate sind das Ergebnis seiner schönen elektrochemischen Arbeiten, und schliessen namentlich auch die selteneren Metalle ein. Sie finden darunter die ersten schönen Calciumcarbidkrystalle und verschiedene Metallcarbide und Boride, die gerade Prof. Moissan in so grosser Anzahl erstmals dargestellt und genauer untersucht hat. Ich glaube, dass diese wertvolle Sammlung Sie alle interessieren dürfte und nehme das um so sicherer an, als manche dieser Präparate überhaupt einzig sind. Ich lege Ihnen ferner Moissans neuestes Werk über den elektrischen Ofen, in deutscher Sprache herausgegeben von Dr. Theodor Zettel, und eine grössere Anzahl Moissan'scher Arbeiten aus, aus denen Sie zu ersehen belieben, wie viele wertvolle Bausteine Moissan zu unserem schon recht stattlichen Gebäude der Elektrochemie zusammengetragen und um welche hervorragend schöne Arbeiten er unsere Wissenschaft schon bereichert hat und was wir alles noch von einem solchen Forscher erwarten dürfen. Nachdem Moissan so schöne glänzende Resultate bei seinen Arbeiten über höhere Temperaturen erzielt hat, nachdem er die Lichtbogenwirkungen in so vielseitiger und auch geistvoller Weise auszunutzen gelehrt hat, ist er jetzt ins andere Extrem verfallen, in dem er uns in diesen Tagen in einer mit dem berühmten englischen Physiker, von dem heute auch schon mehrmals die Rede war, Dewar gemeinsam verfassten Publikation über die Verflüssigung des Fluors bewiesen hat, in welch meisterhafter Weise er auch mit Temperaturen, die 200 Grad unter Null liegen, zu experimentieren versteht.

Durch die Übersendung seiner Originalpräparate zu unserer heutigen Tagung hat Moissan uns auch



zugleich bewiesen, wie regen Anteil er an unseren Bestrebungen nimmt, und welch hohes Interesse er unseren Arbeiten entgegenbringt.

Vorsitzender: Ich danke dem Herrn Vortragenden für seine sehr interessanten Mitteilungen und frage ob jemand das Wort zur Diskussion nimmt.

Prof. Nernst: Da vorhin die Frage hinsichtlich praktischer Öfen gestreift wurde, so möchte ich mir erlauben, einige Worte aus meiner Erfahrung zu sagen. Ich habe in dem mir unterstellten Institute eine Sammlung aller modernen Öfen, die hier vorhandenen, sowie auch einige andere. Ich habe eine spezielle Untersuchung der verschiedenen Modelle nicht gemacht, ich habe sie nur für Vorlesungszwecke benutzt, und möchte mir nur erlauben zu bemerken, dass der vor kurzem von Küster und Dolezalek in unserer Vereinszeitschrift beschriebene Ofen ganz Ausgezeichnetes leistet. Er lässt sich mit einfachen Mitteln in jedem Augenblick herstellen. Die Stromstärke ist nicht so übermässig gross, dass man nicht auch bei beschränkten Mitteln damit operieren könnte.

Er ist sehr billig und entspricht vielleicht auch besonders dem Geschmack vieler wissenschaftlicher Laboratorien, dass man sich die Apparate, mit denen man arbeitet, mit einfachen Mitteln selbst herstellen kann.

Es liegt mir ferne, die Vorzüglichkeit der hier ausgestellten Öfen in Frage zu ziehen, diese sind ja zu anderen Zwecken konstruiert worden, aber für Vorlesungszwecke halte ich den Ofen von Küster und Dolezalek, der wesentlich dem Ofen von Moissan nachgebildet ist, für ganz vorzüglich.

Dr. Borchers: Aus den Bemerkungen des Herrn Dr. Liebmann scheint hervorzugehen, dass er die Entwicklung des Phosphors, also die Reduktion von Phosphaten zu Phosphor durch Kohlenstoff nur in der Temperatur des Lichtbogens für möglich hält. Unter diesen Verhältnissen möchte ich darauf hinweisen, dass bedeutend niedere Temperaturen erforderlich sind.

Vor zwei Jahren hatte ich die Ehre, zu zeigen, bei wie niedrigen Temperaturen man Calciumcarbid zu bilden im stande ist. Als ich mich nun vor einigen Monaten mit Versuchen zur Reduktion von Thomasschlacken für andere Zwecke beschäftigte, erhielt ich statt des erhofften Calciumphosphids Calciumcarbid und Phosphordämpfe. Es lag hier ein Phosphat vor, bei welchem absolut kein Kieselsäurezusatz gemacht worden war. Aus Calciumphosphid verdrängt also Kohlenstoff den Phosphor und ist der Kieselsäurezusatz wahrscheinlich unnötig, auch wird die Lichtbogentemperatur bei weitem nicht erforderlich sein.

Dr. Liebmann: Ich möchte bemerken, dass das nicht nötig ist. Ich habe vorhin auch schon erwähnt, dass nach dem Rossel'schen deutschen Patent die Darstellung von Phosphor aus metaphosphorsauren Salzen durch Reduktion mittels Zinkstaub oder Magnesium bereits über der Gasflamme im Reagenzröhrchen erfolgt und dass eine höhere Temperatur absolut nicht erforderlich ist. Wenn es sich aber darum dreht, technisch zu fabrizieren, und eine rentabele Gewinnung von Phosphor anzustreben bis auf 86 %, so ist die Temperatur nötig, weil dann eine vollständige Reduktion erfolgt.

Vorsitzender: Es wünscht niemand mehr das Wort, dann, m. H., werden wir zur Frühstückspause schreiten.

Bevor wir dies thun, möchte ich Sie bitten, noch eine kleine geschäftliche Angelegenheit zu erledigen. Wir bedürfen zur Entlastung unserer Kassenführer zwei Revisoren, die den Kassenbestand zu prüfen haben. Ich bitte um Vorschläge. (Es werden genannt Herr Professor Dr. Le Blanc und Herr Professor Dr. Elbs.) Diese Herren sind so freundlich, die Rechnungsprüfung zu übernehmen. Ich schliesse vorläufig die Versammlung und lasse die Frühstückspause eintreten.

(Frühstückspause.)

Vorsitzender: Wir fahren in unseren Berathungen fort. Ich erteile das Wort Herrn Geh. Rat Professor Dr. v. Baeyer.

Geh. Rat Professor Dr. v. Baeyer: Da sich niemand zum Worte meldet, möchte ich es ergreifen, obgleich ich während der Rede des Herrn Vorsitzenden nicht anwesend war und nicht weiss, was er gesagt hat.

Die Industrie braucht zwei Klassen von Chemikern, nämlich solche, welche daneben auch mechanische und technische Kenntnisse besitzen und, in den Farbenfabriken z. B., reine Chemiker. Diesen beiden

Ansprüchen genügen einerseits die technischen Hochschulen und andererseits die Universitäten, und zwar in vollständig befriedigender Weise. Denn gar so schlecht können diese Verhältnisse doch nicht sein, da alle Welt voll des Lobes ist von den Errungenschaften der deutschen chemischen Industrie. Wo wird es da also wohl fehlen? Meiner Ansicht nach sind nur kleine Mängel vorhanden, die allen menschlichen Einrichtungen und namentlich allen, die mit dem Unterricht zusammenhängen, anhaften. Wer wollte es wohl unternehmen, Gymnasien oder Universitäten einzurichten, die nur ausgezeichnete junge Leute liefern? So ist es auch bei der Ausbildung der jungen Chemiker. Ich halte unsere Einrichtungen für trefflich und glaube, dass ein Chemikerexamen dieselben nur schädigen würde, indem durch die Schablonisierung der Anforderungen der freien wissenschaftlichen Ausbildung auf den Universitäten ein Hindernis in den Weg gelegt würde. Einige Kollegen haben es beklagt, dass unsere jungen Chemiker zu einseitig ausgebildet werden. Kann man aber heut zu Tage in einem Fache ausgezeichnetes leisten, wenn man nicht einseitig ist, und ist andererseits die Vertiefung in eine bestimmte Wissenschaft bis zur Möglichkeit selbständige Untersuchungen anstellen zu können nicht gerade das wertvollste, und das, was von vielen Industriellen gerade als das erstrebenswerte bezeichnet wird? Das Chemikerexamen würde die Ausbildung der Universitätsstudierenden auf ein viel tieferes Niveau herabdrücken, weil das Studium anderer Disciplinen und die Angst vor dem Examen ihnen Lust und Zeit zu wissenschaftlichen Untersuchungen rauben würde. Und wissenschaftliche Untersuchungen können nie einen Teil eines Staatsexamens bilden, welches nach einer bestimmten Zahl von Jahren abgelegt werden soll. Man wird mir vielleicht entgegnen, dass auf den technischen Hochschulen eben so gut wissenschaftlich gearbeitet wird, wie auf den Universitäten. Das weiss ich sehr wohl aus eigener Erfahrung. Dies geschieht aber nicht im Rahmen der polytechnischen Ausbildung, es wird dann auf der technischen Hochschule ebenso unterrichtet wie auf der Universität, und warum soll dort nicht auch eben so guter wissenschaftlicher Unterricht erteilt werden können wie bei uns, da die Lehrer der Chemie hinüber und herüber wandern? Die Klagen der Professoren der technischen Hochschulen, es würde ihnen der wissenschaftliche Unterricht durch die ablehnende Haltung der Universitäten erschwert, welche behufs Doktorpromotion ein Universitätsstudium verlangen, sind der Universität München gegenüber nicht gerechtfertigt. Der Studierende einer technischen Hochschule kann bei uns ohne weiteres promoviert werden, ja er braucht unseren Statuten nach überhaupt eigentlich keine Anstalt besucht zu haben. Wir verlangen nur eine mehrjährige Beschäftigung mit dem Hauptfach. Das ist gewiss so liberal wie möglich. Ich bin selbst zwölf Jahre Lehrer an einer technischen Hochschule gewesen, es war die damalige Gewerbe-Akademie in Berlin, und ich bin sehr glücklich dort gewesen. Ich kenne diese Verhältnisse sehr genau.

Das ist es, was ich sagen wollte. Ich weiss nicht, wie weit es übereinstimmt oder im Widerspruche steht, mit dem, was der Herr Vorsitzende vorher gesagt hat.

Vorsitzender: Wünscht jemand das Wort?

Dr. Böttinger: Ich will nicht die Frage der technischen Hochschulen und der Universität hier miteinander vergleichen, denn bei den technischen Hochschulen besteht ein Examen, dann ist der Bildungsgang der technischen Hochschulen wesentlich anders als bei den Universitäten, weil er sich mit einer grösseren Reihe von Fächern zu beschäftigen hat. Ich habe diese Frage des Staatsexamens für Chemiker oder die Einführung eines Staatsexamens für die reine Chemie im preussischen Abgeordnetenhaus mehrfach schon angedeutet, und es basiert diese meine Anschauung auf einer 15, beinahe 18 jährigen Beobachtung. Meine Herren! Unsere Anschauung geht davon aus, dass wir im Interesse der Chemie selbst mit ein derartiges Examen wünschen. Herr Prof. Dr. Ostwald hat in seinen Ausführungen gesagt, er erinnere sich noch sehr gerne und angenehm, und jeder erinnere sich der Zeit gerne, wo er den Doktor gemacht habe. Es sei dies ein angenehmes Examen, die Herren kennten sich gegenseitig, die Lehrer sowohl wie diejenigen, die das Examen machen müssen. Ja, m. H., wir müssen eines nicht übersehen, dass zu der Zeit bei dem jetzigen Modus, wie auch Herr Prof. Ostwald gesagt hat, das Abiturientenexamen das letzte ist. Von da ab erhält der Schüler seine volle Freiheit, und dass wir damit Gefahr laufen eine Kategorie von jungen Leuten heranzubilden, die nicht auf der Höhe der Zeit ist, die ihre Studienzeit zu leicht nimmt, eventuell den Doktor macht,



ja, diese Doktorarbeit ohne wesentliches eingehendes Studium in vielen Fällen, und dass diese Leute dann, wenn sie dann in die Praxis kommen, den grossen Aufgaben, die sie dort zu bewältigen haben, der wissenschaftlichen Forschung nicht gewachsen sind und dann unglücklich für das ganze Leben werden. Sie bleiben zurück, sie nehmen eine bessere Stellung nicht ein, während, wenn ihnen eine solche Prüfung auferlegt wird, wenn ihnen, ebenso wie bei anderen wissenschaftlichen Fächern, der Zwang auferlegt wird, sie sollen sich gründlich durchbilden, dann werden diese Leute entweder rechtzeitig erkennen, dass das Studium der Chemie doch nicht dasjenige ist, was für sie wünschenswert ist, dasjenige, wofür sie sich eignen, oder sie werden sich mit grösserer Macht oder Energie in die Materie vertiefen. M. H.! Herr Geh. Rat von Baeyer hat gesagt, sie geben den Schülern der technischen Hochschule Gelegenheit, hier ein Examen zu bestehen, bezw. den Doktortitel zu erwerben. M. H.! Es ist bekannt, und die Münchener Hochschule zeichnet sich ja dadurch aus, dass grosse Anforderungen hier gestellt werden, dass mit jedem einzelnen eine eingehende gründliche Prüfung stattfindet, eine Prüfung, die wir eigentlich obligatorisch machen wollen. Die Herren müssen hier ein solches Examen bestehen. Die Technik von heute, hat unser Herr Präsident bemerkt, braucht gründliche wissenschaftliche Forscher. Die wissenschaftlichen Chemiker brauchen sich nicht mit der ganzen Materie, der Mechanik u. s. w. zu befassen; wenn sie allgemeine Kenntnis darin haben, ist es ja gut, dafür sind auch wieder Spezialisten da, die Ingenieure etc. Es ist vorhin hervorgehoben worden, dass wir mit einem solchen Staatsexamen eine zu grosse Schablonisierung erhielten. M. H.! Ich befürchte das nicht. Wir geben den jungen Schülern auf dem Gymnasium und den Realschulen die Vorbildung, dort legen sie das Abiturientenexamen ab. Wenn der junge Mann dann mit 18—20 Jahren vom Gymnasium auf die Universität kommt, dann ist er noch entschieden in der Zeit des intensiven Lernens, er schablonisiert nicht; dadurch, dass er sich der Aufgabe unterzieht, die Materien, die er erlernen will, beherrscht, und zum Schluss dieses bestätigt durch das abgelegte Examen. Ich möchte vielmehr glauben, dass er durch dieses intensive Eingehen in die Arbeit, dass er dann gerade das Gegenteil erreicht, dass er um so leichter sich dann, nachdem er eine gründliche Unterlage hat, von dem schablonenhaften weg auf das spezielle Gebiet irgend eines Gegenstandes der Chemie werfen kann. Die Chemie ist heute so gross geworden in ihren vielen Teilen, dass sie eine generelle Beschäftigung für die ganze Zeit nicht mehr ermöglicht; man muss spezialisieren. In der Industrie ist es besonders bedauerlich und beklagenswert, dass die uns zukommenden jungen Chemiker nicht die gründliche Beherrschung der anorganischen Chemie mehr haben, wie wir es für wünschenswert halten, und wir sind der Ansicht, dass hier die Einführung eines Vorexamens jedenfalls ausserordentlich zweckmässig und vorteilhaft für den späteren Chemiker werden würde. M. H.! Übersehen wir nicht, wie sehr die Chemie in alle Gebiete des Lebens, in alle Gebiete der Industrie möchte ich sagen mehr und mehr eingreift. Die industriellen Unternehmungen, die früher nie daran gedacht habeneinen Chemiker zu engagieren, sie engagieren jetzt einen Chemiker: in der Textilindustrie, in der Eisenindustrie, wie gesagt, auf allen Gebieten, ist dies der Fall. Jetzt finden die Leute genügende Verwendung, aber wie gesagt, sie haben nicht mehr diese volle Beherrschung der Materie, die wir für notwendig erachten, und wir möchten vermeiden, dass eine Kategorie von Chemikern zweiter Güte herangebildet wird. Der Herr Vorsitzende sagte und wies dabei auf die Mediziner hin, er lege grossen Wert auf die Dissertationen, dass die Mediziner auf ihre Abgangsexamen keine Dissertation mehr zu leisten haben. Es ist ja nicht benommen, dass bei der Festsetzung der Bedingungen auf eine Dissertationsarbeit ein sehr grosser Wert gelegt wird, und dass diese, die in sehr vielen Fällen ausserordentlich wertvoll sind, beibehalten werden, dass den Studierenden dies als ein Teil ihrer Aufgabe auferlegt wird. Eine Aufgabe, die sie zu vollenden haben, ehe sie den Doktortitel mitbekommen.

Ich möchte Sie nicht zu lange in Anspruch nehmen, ich möchte nur noch darauf hinweisen, was Herr Professor Ostwald gesagt hat in Beziehung auf England und auf die Entwickelung der Chemie in England, wo das Prüfungswesen stattfindet. Wir haben in England, ausser auf gewissen technischen Schulen, solche Bildungsstätten für Chemiker, wie wir sie bei uns haben. Dieses Eingehen in die reine Wissenschaft finden Sie aber sehr wenig. Ich werde Gelegenheit nehmen, mich über diese Examina der englischen Chemiker genau zu informieren. Ich bin leider nicht genau vertraut damit, wie sie sind. Nein, meine Herren, ich lege dem, dass der eng-



lische Chemiker nicht so auf der Höhe steht wie der deutsche Chemiker, nicht den Grund unter, dass er das Examen hat, sondern den Grund, dass ihm bisher nicht die Gelegenheit geboten ist, in die reine Wissenschaft sich so zu vertiefen, wie wir es wünschen. Diese Anstalten in England, diese technischen Schulen legen den Schwerpunkt immer nach der technischen Seite. Es kommt dabei immer eine gewisse praktische Erfahrung in Betracht. Der Engländer ist in erster Linie ein Mann der Praxis, er sucht seine jungen Leute möglichst früh ins Praktische hereinzuziehen. Wir wollen sie auch ins Praktische hereinziehen, wir wollen ihnen vor allem aber ein tüchtiges Fundament geben, auf dem sie später ihr Gebäude aufbauen können. Unsere Anschauungen gehen auseinander und eine derartige Diskussion, wie sie hier geführt ist, ist ausserordentlich lehrreich und interessant. Ich habe manche Anschauung aus den Ausführungen des Herrn Vorsitzenden bekommen, die mir interessant waren, aber erschüttert hat er mich in meiner Grundanschauung absolut nicht; dass wir darnach streben müssen, und ebenso wie für die anderen Fächer und wie es die Medizin für notwendig erachtet hat, im Interesse der Zukunft der Chemie auch die Aufgabe haben, sie auf der Höhe zu erhalten, und dass in allererster Linie wir in Deutschland die Aufgabe haben, da Gott sei Dank wir an der Spitze der chemischen Industrie und der chemischen Wissenschaft marschieren.

Vorsitzender: Ich darf vielleicht zwei Worte zu einer sachlichen Berichtigung in Anspruch nehmen. Ich habe mich gerade mit den wissenschaftlichen Unterrichtsverhältnissen in England in dieser Richtung beschäftigt und kann konstatieren, dass die jungen Chemiker in England gute Gelegenheit haben, in den Colleges und Laboratorien sich mit wissenschaftlichen Arbeiten zu beschäftigen, wie zum Beispiel in London, Manchester und Edinburgh und anderen Orten.

Geheimer Rat Professor Dr. von Baeyer: Zunächst möchte ich dem Herrn Vorredner, Herrn Dr. Böttinger, noch in meinem und in anderer Namen den Dank aussprechen, dass er so lebhaft namentlich als Abgeordneter für diese für uns so wichtige Frage sich interessiert hat und ich freue mich, dass wir ausserdem in der Sache einer Meinung sind, so sehr mir dies vorher unwahrscheinlich erschien. Der Herr Vorredner hat gesagt, es kommt hauptsächlich an auf eine intensive chemische Vorbildung namentlich in der anorganischen Chemie. Diese intensive chemische Vorbildung ist es ja auch, welche wir und speziell ich ganz besonders wünsche. Ich habe in meinem Laboratorium zwei Vorexamina eingeführt, in denen die jungen Herren in allen Zweigen der Chemie kollegialisch geprüft werden, Examina, welche rein privater Natur sind. Ich habe sogar den Versuch gemacht, diese Vorexamen probeweise so auszudehnen, dass die Herren, ehe sie an wissenschaftliche Arbeiten kommen, nicht nur in den 4 Fächern: anorganische Chemie, analytische Chemie, theoretische Chemie und organische Chemie geprüft werden, sondern auch in Physik und Mineralogie, weil ich mir sage, wenn jemand wissenschaftliche Arbeiten machen will, so muss er vorher mit den nötigen Handwerkszeugen ausgerüstet sein; er muss nicht erst während seiner wissenschaftlichen Arbeit sich diese Kenntnisse aneignen. Dadurch wird oft seine Kraft geschwächt, und dann kann er nicht so arbeiten, wie er es sonst könnte, wenn er das nötige Handwerkszeug hätte. Das war mein Ideal. Ich dachte mir die Sache so: Wir sitzen mit dem Kandidaten zusammen und examinieren ihn in allen Fächern der Chemie ganz streng, milder in Physik und Mineralogie. Ich habe es aber nicht so ausführen können, weil ich glaubte, dass ein gewisser Widerstand in der Fakultät vorkommen würde, was ich ganz offen sagen will. Das ist das eigentliche Ideal, das mir vorschwebt, dass der junge Mann, nachdem er dieses Vorexamen gemacht hat, seine wissenschaftliche Arbeit macht und dann daraufhin ohne Examen zum Doktor promoviert wird, das heisst mit anderen Worten: es könnte in dieser Weise der mündliche Teil des Doktorexamens vorher gemacht werden. Alle Kollegen werden mir zugeben, dass das ein idealer Zustand wäre, dass man dabei sieht, ob der Studierende im stande ist, eine wissenschaftliche Arbeit zu machen, oder ob das nur Spiegelfechterei ist. Ich glaube, dass dies im Kern auch dasjenige trifft, was der Herr Vorredner gemeint hat. Es ist nur die Frage: Wie soll man das erreichen? Kann man das durch ein chemisches Examen erreichen? Bleibt nach diesem Examen die Doktorprüfung nicht dieselbe wie sie jetzt ist? Werden nicht dieselben Nachsichtigkeiten und Schwächen genau ebenso dabei mitwirken können? Das ist es ja, was die Sache schwierig macht. Wenn alle Professoren und Examinatoren ihre Pflicht thäten und strenge alle



die jungen Herren examinieren würden, würde diese Frage nicht kommen. Es liegt das an den Examinatoren, und die werden durch ein Gesetz, und wenn es noch so schön wäre, nicht gebessert. Das einzige, was man thun könnte, ist, dass man eine Prüfungskommission ernennte, die, ohne die Herren Studierenden zu kennen, diese examiniert, wie man es in England macht, wo man besondere Examinationseinrichtungen hat, was aber anderseits auch wieder zu grossen Übelständen geführt hat. Wie gesagt, alle menschlichen Einrichtungen sind schlecht, wenn die Personen ungenügend sind, oder wenn sie erschlaffen, und wenn man sein ganzes Leben lang nichts anderes thut als examinieren, dann erschlafft man, das weiss ich aus meinem Leben selber. Das ist die härteste Beschäftigung, die es giebt. Also ich glaube, die Moral, die man daraus ziehen kann, ist, wenn man die Personen hebt, wenn man die zu gewissenhaften Menschen macht, dann wird es gut sein; wenn nicht, dann bleibt es beim Alten.

Ich würde alles, was der Herr Vorredner gesagt hat, von ganzem Herzen und von ganzer Seele unterstützen, wenn es dazu führen könnte, dass bei uns die Prüfung strenger und gewissenhafter vorgenommen würde. Es giebt viele Anstalten in Deutschland, welche auf hoher Stufe stehen und aus denen die jungen Leute fertig und ausgezeichnet gebildet hervorgehen. Es giebt aber auch Anstalten, wo dies weniger der Fall ist. Sie erinnern sich nun an die Aktion von Mommsen zur Hebung des Doktorexamens und welchen Wert dieselbe für das deutsche Universitätswesen gehabt hat, und wenn aus dieser Bewegung eine zweite Bewegung hervorgehen würde, welche die erste Mommsen'sche verstärken würde, so würde ich diese im höchsten Grade begrüssen. Wie das aber geschehen soll, das ist noch eine schwierige Frage. Es giebt hier eigentlich keine andere Möglichkeit als die einer moralischen Aktion.

Vorsitzender: M. H.! Ich möchte mir gestatten, die Liste der Redner zu unterbrechen. Herr Geh. Rat Meyer wünscht vor seiner Abreise noch einige Bemerkungen zu machen.

Geh. Rat Meyer: M. H.! Ich danke Ihnen sehr für das freundliche Entgegenkommen. Ich war eigentlich schon auf der Reise und bin nur umgekehrt, um einige Augenblicke dieser hochwichtigen Diskussion anzuwohnen. Ich bin nicht genau orientiert, was bis jetzt geschehen ist. Ich habe gestern mich mit Herrn Professor Ostwald einigermassen ausgesprochen und möchte nun dies in wenigen Worten hier niederlegen. Ich bin nicht so sehr überzeugt, dass viel mit der neu geplanten Einrichtung geleistet wird, ich bin auch kein grosser Freund derselben und kann an der Agitation dafür mich nicht so sehr beteiligen, werde mich vielmehr indifferent dazu verhalten. Ich bin überzeugt, dass bei einem derartigen Examen mancherlei Nützliches herauskommt. Ich möchte mit Energie betonen, dass ich daran festhalte, bei weitem das Hauptgewicht auf die Dissertation zu legen, dass, was auch beschlossen werden möge, zur Änderung des seitherigen Institutes vor allem Wert gelegt werden müsse darauf: Der Schwerpunkt der Ausbildung ist selbstverständlich die wissenschaftliche Arbeit. Alles, was dazu kommt, kann nützlich sein, jedenfalls, was sie immer beschliessen, lassen Sie Spielraum und freie Zeit für das selbständig wissenschaftliche Arbeiten. Das ist der Grund der hervorragenden Stellung und der unbedingten Superiorität, welche Deutschland hat. Ich bitte Sie, keinesfalls die Lust und die Zeit der jungen Leute zur Ausarbeitung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten zu beschränken. (Beifall.)

Dr. Holtz: Ich kann mich nach der Ausführung des Herrn Vorredners sehr kurz fassen. Herr Geh. Rat von Baeyer und Meyer haben ja den springenden Punkt so getroffen, dass ich kaum noch ein Wort hinzuzufügen habe. Ich möchte mir die kurze Mitteilung erlauben, dass der Verein der industriellen Chemiker mit dieser Examensfrage sich seit dem Jahre 1882 in der eingehendsten Weise beschäftigt hat. Auch bei den vorhandenen Gelegenheiten, sowohl an der Universität, als an der technischen Hochschule ist das schon wiederholt zum Ausdruck gelangt und es ist schliesslich doch auch ein Wunsch hervorgetreten, den in der Hauptsache Freund Böttinger schon gekennzeichnet hat und der darin gipfelt, dass selbstverständlich eine allgemeine Grundlage in Bezug auf organische und anorganische Chemie absolut erforderlich ist. Wenn Herr von Baeyer gesagt hat, dass jeder, der eine chemisch-wissenschaftliche Arbeit machen will, vorher mit dem nötigen Handwerkszeug ausgerüstet sein muss, so möchte ich für die Praxis das Gleiche in Anspruch nehmen. Es ist dies für die Praxis ganz ebenso erforderlich. Herr Geh. Rat



Meyer hat die Bitte ausgesprochen, dabei immer in den Vordergrund zu schieben, dass die Dissertation die Hauptsache bilden soll; auch dem steht nichts entgegen. Wir haben nur geglaubt, den Chemikern im allgemeinen durch ein Diplomexamen, oder nennen wir es wie wir wollen, eine andere Stellung in der Welt einräumen zu sollen, etwa analog derjenigen der Regierungsbaumeister, wie man sie nun auch nennen will, das ist Nebensache, aber wenn ausser dem Doktortitel dem diplomierten Chemiker auch noch ein Reichstitel gewissermassen zu teil werde würde, sagen wir geradezu Regierungschemiker, so würde das Ansehen des Chemikers und auch das Streben nach einem solchen Charakter immerhin auch Anregung zu vermehrtem Fleisse geben, nicht nur, sondern auch die Ausbildung in den Spezialfächern gerade wie sonst in der Technik sehr entwickeln, ohne den Wünschen hinsichtlich des Doktors im geringsten Abbruch zu thun.

Dr. Böttinger: Zunächst möchte ich dem Herrn Geh. Rat v. Baeyer den besonderen Dank aussprechen für seine uns allen so hoch interessierenden Auseinandersetzungen, die ja eigentlich auch das bestätigen, was ich gesagt habe. Herr v. Baeyer sagte, er habe in seinem Laboratorium bereits zwei Vorexamina eingeführt, sie sind zwar rein privater Natur, aber ehe er die Herren weiter in ihren Arbeiten vorrücken lasse, verlange er diese Prüfungen für sich, und was ist unsere Forderung und unser Wunsch?

Dass diese Prüfung eine obligate, allgemeine nicht nur für die Münchener Hochschule sein soll. Ich habe vorhin hervorgehoben, wie allgemein anerkannt wird, wie die Chemiker aus der Münchener Hochschule hervorgehen. Ich sage, wir sollen also danach streben, dass das, was in München eingeführt worden ist von Privatwegen, dass das allgemein zur Einführung gelangt, nämlich, dass die Leute, die sich dem chemischen Studium widmen, Gelegenheit haben, sich selbst zu prüfen, selbst zu überzeugen, ob die Chemie auch das Fach ist, zu dem sie geeignet sind. Ja, m. H., der Chemiker, bis er seinen Kurs absolviert hat, weiss nicht recht, ob er zu der Technik übergehen will, ob er bei der reinen Wissenschaft bleiben will, wir werden ihm auch diese Frage erleichtern, dadurch, wenn sich die jungen Herren intensiv mit dieser Frage zu beschäftigen haben. Herr Geh. Rat v. Baeyer sagte, wir sollen prüfen, wie soll die Organisation geschaffen werden. Das „wie" ist nicht die Aufgabe, vor der wir heute stehen, denn das ist eine Aufgabe, die sich nicht so kurzer Hand erledigen lässt; eine Aufgabe, die eingehende gründliche Erwägungen und Vertiefen in die Materie erfordert, die den Gedankenaustausch in einer Kommission erfordert, die sich speziell mit dieser Materie zu beschäftigen hat. Was wir heute wollen, ist, dass wir es als wünschenswert anerkennen, dass eine solche Staatsprüfung oder ein solches Examen eineingeführt wird. Wir wollen nur dasselbe unsererseits thun, was auch der Verein Deutscher Chemiker gethan hat, der aus einer Mitgliederzahl von ungefähr 1800 technischen und wissenschaftlichen Chemikern besteht, nämlich die Regierungen auffordern, sich mit dieser Frage zu beschäftigen. Ich habe hier die Antwort des Generaldirektors der Schulkommission auf meine letzten Auseinandersetzungen im Abgeordnetenhause am 26. April, wo er sagt: die preussische Regierung hat in dieser Sache eine günstige Stellung eingenommen und in dem Sinne sich geäussert, wie das Herr Böttinger soeben angeregt hat. Die Frage liegt also zur Zeit bei der Regierung vor. Es wird in den allernächsten Wochen eine Zusammenkunft von Reichswegen veranlasst werden, um die Frage zu prüfen, „wie" die Organisation und die Prüfung geschaffen werden soll, das kann uns in einer späteren Sitzung, nachdem wir einmal eine Vorlage von der Regierung erhalten haben, beschäftigen, heute möchte ich nur bitten, sich meinen Anschauungen anzuschliessen, und den Anschauungen des Vereins Deutscher Chemiker und diese Frage mit zu bejahen. Ich stehe ganz auf dem Standpunkt des Herrn Geh. Rat v. Baeyer, dass die Dissertation auch beibehalten werden soll, dass diese freie Arbeit, diese freie wissenschaftliche Forschung ein grosser und integrierender Bestandteil der Ausbildung des Betreffenden sein und bleiben soll. Ich möchte Sie bitten, sich dem Antrage des Vereins Deutscher Chemiker anzuschliessen.

von Baeyer: Was die Dissertation betrifft, so habe ich das so verstanden, dass sie nicht zum chemischen Examen gehören soll, sie soll zum Doktorexamen gehören. Ich halte es für ganz unmöglich, ein allgemeines Examen einzuführen, wozu eine freie wissenschaftliche Arbeit gehört. Diese sollte ganz aus dem Rahmen heraustreten, ein allgemeines Examen könnte immer nur nach bestimmten Normen stattfinden. Es würde dann so sein, dass



jemand zuerst sein Chemieexamen machte und dass dieses nach den Worten des Herrn Vorredners gewissermassen ein Vorexamen ist.

Wenn er dann eine wissenschaftliche Arbeit machen will, so bleibt ihm das unbenommen und und er könnte sich dann eventuell, wenn er wollte, dafür den Doktortitel erwerben. M. H.! Wenn das Chemieexamen in der Gestalt uns dargeboten würde, dass es als Vorexamen für die Bildung des Chemikers angesehen wird, so könnte ich mich auch damit einverstanden erklären. Dann würde ich auch den Antrag auf das Lebhafteste unterstützen.

Das, was ich aber fürchte, ist, dass man zu viel ins Examen hineinbringt. Wenn man nur das hineinbringt, was allen Chemikern nötig ist, dann ist es gut. Es giebt aber Chemiker für Grossindustrie, oder Chemiker, die mehr Mechaniker sind, andere sind Nahrungsmittelchemiker, andere haben es mit den Ingenieuren zu thun, wieder ein anderer mit der Elektrotechnik, wenn man das alles zusammenfassen wollte in ein Examen, so würde man alle Chemiker moralisch umbringen, sie würden hauptsächlich nur für das Examen arbeiten, wie das in anderen Fächern auch in der Regel zum Teil der Fall ist, und das wollen wir vermeiden. Ich weiss, was für Fächer da alles hereinkommen sollen, ich habe mir Notiz genommen von diesen Wünschen, obwohl ich sie nicht unterstützt habe. Da wollte der eine Nationalökonomie, ein anderer Mechanik, geometrisch Zeichnen, kurz einen ganzen Speisezettel. Ich möchte von meiner Seite den Wunsch aussprechen, da es ja ausserdem noch im Polytechnikum Examina giebt, dass man sich beschränken möge auf das, was die einfache wissenschaftliche Grundlage betrifft, dass man nur die Chemie nimmt in allen Zweigen, dann Physik und Mineralogie. Ich glaube, darüber würde niemand etwas sagen können.

Wenn das Examen nur das umfasst, was ein Doktorexamen fordert, wenn dies das Chemieexamen wäre, so könnte ich mich damit einverstanden erklären. Wir würden uns, da es ja doch dieselben Personen sind, verständigen können, und die Universitäten würden vielleicht darauf eingehen, dass jemand, der dieses Examen gemacht hat, von dem mündlichen Teil des Doktorexamens dispensiert wird. Der Betreffende brauchte dann nur noch seine Dissertation vorzulegen. Ich glaube, dass die meisten Universitäten gerne dazu bereit sein würden, und die Professoren hätten dann nicht zweimal dasselbe zu examinieren. Die Gefahr ist, und das möchte ich meinem Freunde Böttinger recht sehr und warm ans Herz legen, dass zu viel in das Examen hineingebracht wird. Es soll nur das hineingebracht werden, was für alle nötig ist. Das sind nur die drei Disziplinen. Die Chemie, das wissen die Herren selbst, ist ja so umfangreich, dass schon ein phänomenales Gedächtnis dazu gehört, um die fundamentalen Kenntnisse in allen Fächern derselben zu haben. Wenn man nun noch die Physik dazu nimmt, und ich bitte, dass man auch die Forderungen in der Physik möglichst verstärkt, und ich glaube, da werden auch die Herren Kollegen damit einverstanden sein, dass man hier nicht zu milde ist, und wenn man die Mineralogie noch dazu nimmt, so glaube ich wird das Pensum vollständig ausreichen. Ich glaube, m. H., dass wir durch dieses chemische Examen in der Entwicklung der reinen Wissenschaft fortschreiten werden, und wenn da vielleicht der moralische Zwang geübt würde, von dem vorhin gesprochen wurde, und die Examenkommission an den verschiedenen Universitäten die Sache noch etwas genauer nehmen würde, dann würde etwas Gutes und Nützliches erreicht werden, und wir würden uns alle mit Freuden dem Antrage anschliessen.

Vorsitzender: Ich habe mich selbst in die Reihe der Redner gesetzt, da ich mich in der schwierigen Lage befinde, als Vorsitzender und als Partei mich zu bethätigen. Ich bemerke, dass der Entwurf dieser Prüfung für die künftigen Chemiker als Minimum eine Studienzeit von 4 Jahren voraussetzt. Ich glaube, diese eine Thatsache genügt, dem Herrn Kollegen von Baeyer zu zeigen, dass das Examen in dem von ihm bestimmten Rahmen keineswegs bleiben wird. Es handelt sich hier um ein vollständiges Studium und nicht um eine Vorprüfung allein. Der Vorprüfungsentwurf würde ungefähr Ihren Anforderungen entsprechen, daneben ist aber eine Hauptprüfung vorgesehen, die frühestens nach Ablauf von 4 Studienjahren und nach mindestens 6 Semestern Laboratoriumsarbeit stattfinden soll.

Geh. Rat von Baeyer: Ich darf hier bemerken, dass das Vorexamen bei mir in der Regel nach 6 Semestern abgelegt wird.

Also 5—6 Semester gehen bei den meisten darauf. Das würde ja doch übereinstimmen.

Vorsitzender: Als Minimum ist 8 Semester vorgesehen. Der Herr Kollege von Baeyer hat in einer mir sehr wohlthuenden Weise auseinandergesetzt, was für eine schwere Last ein Examen ist. Das weiss jeder, es ist das Unangenehmste in der ganzen akademischen Thätigkeit. Muss nothwendig examiniert werden, um zu erzielen, worüber wir ja einig sind, eine sichere Kenntnis der Chemie, der organischen Chemie, sowie aller Gebiete der anorganischen Chemie und der Physik? In meinem Laboratorium müssen vor dem Beginn der wissenschaftlichen Arbeit bestimmte Übungsaufgaben erledigt werden, damit die Studierenden selbständig arbeiten und mit ihren Gleichungen rechnen können, damit sie auch lernen, die richtigen Daten in die Formeln hineinzusetzen. Es wird nicht eher einer von seiner Übung losgelassen, als bis er die Sache sicher beherrscht. Nach meinen Erfahrungen ist diese Gestaltung des Examens die exakteste. Der Student ist nach seiner Arbeitsfähigkeit, nicht nach seinem Gedächtniswissen zu prüfen. Viele tüchtige Leute bekommen den Stupor im Examen, andere weniger tüchtige kommen mit Leichtigkeit über die Sache weg. Es handelt sich für uns nicht um die Frage, wie sollen wir examinieren, sondern sollen wir überhaupt examinieren, giebt es keine anderen Mittel, um diese für den Lehrer und Schüler gleich schwere Bethätigung zu vermeiden? Ich meine, es giebt Mittel, und das führt mich auf einen anderen Punkt, der, wie es scheint, vollkommen den Intentionen des Herrn Vorredners entspricht.

Wenn wir examinieren, so muss es eine häusliche Angelegenheit bleiben, jeder Professor hat seinen eignen Weg des Unterrichts, und man kann sicher sein, dass er auf seinem Wege die besten Resultate erzielen wird, weil es eben sein Weg ist, auf dem er mit dem Herzen unterrichtet hat. Auf diesem Wege kann er auch die Leute auf das Resultat am besten prüfen. Wir haben in unseren Universitätsverhältnissen einen sehr wertvollen Rest der früheren deutschen Zerrissenheit, und wir wollen doch die Vorteile, die wir aus diesen Verhältnissen ziehen und die in der Selbständigkeit der Universitäten liegen, nicht preisgeben. Es ist in der Verschiedenheit der Universitätseinrichtungen und in dem individuellen Charakter der Universitäten ein so ausserordentlich wertvolles Gut, das nur unter dem Zwange äusserster Notwendigkeit aufgegeben werden darf. Wir müssen so viel individualisieren als wir können. Wir müssen auch individualisieren bei der Ausbildung unseres Studenten, und es ist dies der Weg, der zum Guten führt. Die Frage, die von Herrn Dr. Böttinger berührt worden ist, dass die jungen Studenten rechtzeitig sich entscheiden sollen, ob sie in die Technik oder in die Wissenschaft kommen sollen, ist gegenwärtig keine Frage. Wenn einer seine Dissertation gemacht hat, so steht es ihm vollständig frei, ob er sich der Technik oder der Wissenschaft hingeben will, und auch für die spätere wissenschaftliche Thätigkeit werden die auf der Universität Leipzig einzurichtenden Vorlesungen in Mechanik und anderen Fächern nur nützlich sein. Bis dahin wissen die jungen Leute nur das, dass sie ihre Dissertationsarbeit zu machen haben, ohne nach rechts und links zu sehen.

Dr. Haber: Ich wollte Ihre Aufmerksamkeit nur darauf richten, dass z. B. an der Hochschule in Karlsruhe die Einrichtung besteht, dass dort nach 4 Semestern eine Vorprüfung abgenommen wird, und nach zwei weiteren Semestern die Hauptprüfung, und dass das Diplom nicht ausgefertigt wird, bevor jemand nach Ablegung des Examens eine selbständige wissenschaftliche Arbeit ausgeführt hat. Dazu hat er vollständig Musse. Diese Einrichtung ist in ihrer Wirkung etwa das, was Herr Geh. Rat v. Baeyer vorhin wünschte, und was er bei sich eingeführt hat. Die Erfahrungen mit dieser Prüfungsordnung sind noch zu jung, sie besteht erst ein Jahr, sie scheint sich aber gut zu bewähren.

Dr. Holtz: Ich möchte mich nur mit Herrn v. Baeyer einverstanden erklären, dass das das Gleiche sei wie die Vorprüfung, welche in München bereits eingeführt worden ist. Ich stehe nun auf dem Standpunkt, es muss den Betreffenden freigestellt sein, ob sie das Staatsexamen vor der Promotion oder nach der Promotion ablegen, und sobald die Technik in Frage kommt, würden zu den Examinatoren auch Professoren von der technischen Hochschule zuzuziehen sein.

Das ist, soweit mir bekannt ist, die Absicht der Reichsregierung, die Frage gründlich zu untersuchen. Es ist bereits im Gange. Soviel darf ich darüber mitteilen. Die Einzelheiten werden sich der Mitteilung entziehen. Ich glaube doch, m. H., Sie werden nicht umhin können, sich mit der Sache vertraut zu machen. Sie ist soweit gediehen, dass ein Examen immerhin mindestens ernstlich in Erwägung gezogen werden wird von Reichswegen.

Professor Kahlbaum: Ich möchte mir erlauben, eine Bemerkung zu machen. Es wurde der Vorschlag



gemacht, es soll ein Examen eingeführt werden, wodurch die Chemiker sich einen Titel erwerben.

Ich würde fürchten, dass wir damit das verlieren würden, was Herr Geh. Rat Mayer so warm empfohlen hat. Wenn die Herren einmal einen Titel haben, so hören sie auf, sich an wissenschaftlichen Arbeiten zu beschäftigen. Dadurch würden die Dissertationen verloren gehen. Ich würde es für ein grosses Unglück für die Wissenschaft halten, denn die Dissertationen sind die Bausteine für unsere Arbeiten, auf denen wir weiterbauen können. Wir brauchen die Dissertationen am allernötigsten, und es wäre schwer, den Rang in der Chemie zu erhalten, wenn das fortbliebe. Ich stehe auf dem Standpunkt des Herrn Prof. Ostwald, den ich durchaus unterstütze.

Dr. Jordis: Ich möchte mir die Frage erlauben, wann soll das Examen gemacht werden, wie soll es gemacht werden und welche Folgen soll es haben? Vor nicht langer Zeit bin ich selbst ein leidender Teil in dieser Frage gewesen. Ich glaube, dass bei der Freizügigkeit, da die Chemiker nicht allzulange an einem Orte bleiben, ein Examen stattfinden sollte, ehe die wissenschaftliche Arbeit unternommen wird. Dann hat Herr Prof. Ostwald schon gesagt, welcher Natur soll das Examen sein? Ein Examen kann ja nur Bekanntes enthalten. Ein Examen müsste also auf bekannten Grundlagen beruhen und erst dann könnte eine wissenschaftliche Arbeit von Vorteil sein, wenn man in der Lage ist, Kenntnisse allgemeiner Natur zu besitzen, welche es gestatten, eine Arbeit mit grösserer Energie und besserem Erfolge durchzuführen. Dann würde es sich fragen, welchen Erfolg dieses Examen haben würde. Und hier bin ich der Ansicht, dass das Examen der Dissertation widerstreiten würde. Die Dissertation dürfte durch das Examen aber nicht abgeschnitten werden. Das Examen müsste nur die Vorbereitung zur Dissertation sein. Sie ist es, die, wie wir gehört haben, die hervorragende Stellung der deutschen Chemie verschafft hat. Sie müsste immer die Hauptsache bleiben. Wenn die Chemiker sich später einen Titel erwerben wollten, so müsste dieser erst dann erteilt werden, wenn durch die wissenschaftliche selbständige Thätigkeit, welche in einer Dissertation niedergelegt ist, der junge Mann bewiesen hat, dass er selbständig arbeiten kann.

Dr. Böttinger: Es können die Anschauungen hier etwas auseinandergehen darüber, ob die von dem Verein Deutscher Chemiker aufgestellte Form alles deckt, was wir wollen. Es können aber im Prinzip die Mehrzahl der Herren mit dem Antrag als solchem einverstanden sein, wenn sie auch gegen einzelne Modalitäten sich auszusprechen haben und insbesondere auch über die Anzahl der Fächer, welche zulässig sein sollen, und die Anzahl der Fächer, die notwendig ist u. s. w. Ich möchte mir deshalb erlauben, generell einen Antrag zu stellen, dahingehend:

> „Die Versammlung beschliesst, sich mit der Reichsregierung ins Verständnis zu setzen, dass die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft sich dahin ausspricht, dass die Einführung des Staatsexamens für Chemiker wünschenswert ist und sie ersucht die Reichsregierung, die Durchführung eines solchen Staatsexamens herbeizuführen."

Es werden dann die nötigen Modalitäten unsere spätere Versammlung zu beschäftigen haben und es würde ein solches Staatsexamen, soweit ich mich erinnere, gesetzlich geregelt. Es muss durch ein Gesetz herbeigeführt werden. Wir werden dann Gelegenheit genügend haben, um die einzelnen Modalitäten zu prüfen, um uns dagegen oder dafür auszusprechen, je nachdem die Vorlage geeignet erscheint. Im Prinzip möchte ich mir aber erlauben diesen Antrag zu stellen.

Liebenow: Ich möchte Sie auffordern dem Antrag Böttinger nicht beizustimmen. Ist die Sache einmal im Rollen, so können wir sie nicht mehr aufhalten. Was ist denn das Bestreben, das ist ein Rat 5. Klasse in Preussen. Ich bin der Meinung, dass Sie der Technik keinen Dienst erweisen, wenn Sie dieses Examen einsetzen. Dem Einzelnen wohl, es wird dem Einzelnen eine Erleichterung sein: Er kauft sich ein Reglement für das Examen und arbeitet es aus, dann hat er den Titel schwarz auf weiss, den kann er nach Hause tragen. Es werden im einzelnen nicht so viele im Kampf ums Dasein umkommen, aber der Kampf ums Dasein wird ja nur nützlich sein können. Wenn von Herrn Dr. Böttinger bemerkt wurde, dass die Chemiker spezielle Fächer studieren, und die anorganische Chemie nicht gut können, so brauchen sie bloss die anorganischen Chemiker etwas höher im Gehalt zu stellen, dann haben wir anorganische Chemiker in grosser Zahl. Ich glaube, wir brauchen ein Examen nicht.

Vorsitzender: M. H.! Auch in diesem Punkte kommen sich Technik und Wissenschaft entgegen,

denn für die nächste Zeit habe z. B. ich selbst spezielle Vorlesungen für anorganische Chemie in Aussicht genommen. Es ist ein falscher Zustand an den meisten Universitäten, dass sie keine Vorlesungen für fortgeschrittene anorganische Chemiker haben, dazu brauchen wir aber nicht das Reich zu Hilfe zu rufen, um Vorlesungen über anorganische Chemie einzuführen. Es ist dies ein dankenswerter Hinweis, den wir empfangen haben dafür, dass es daran fehlt, und wir wollen ihn nutzen. Wer ist denn dankbarer, von den Technikern zu lernen, nach welcher Richtung wir den Unterricht zu vervollständigen haben, als wir? Wir bestreben uns immer den Unterricht zu verbessern, für den jeder in seinem Kreise verantwortlich ist. Ich habe, m. H., wieder leidenschaftlich nach meiner Richtung gesprochen und wünsche, dass auch noch mehr Herren das Wort für die Gegenrichtung ergreifen, damit ich den Vorteil, den ich als Vorsitzender habe, nicht missbrauche.

Dr. Böttinger: Ich möchte nur verneinen, dass die Technik uns für einen solchen Antrag nicht dankbar sein wird. Das Gegenteil ist der Fall. Gerade aus dem Rahmen der Technik ist der Wunsch aufs Intensivste hervorgetreten in der letzten Zeit. Die Technik ist in der Lage die Sache zu prüfen. Eine weitere Bemerkung möchte ich unterlassen bezüglich der Gehalte, ob diese hoch genug bemessen sind; ich halte es nicht für einen Punkt, der hier in die Diskussion hereingebracht werden soll.

Prof. Le Blanc: Ich möchte mich in der Frage dem Herrn Vorredner anschliessen. Ein Examen halte ich gerade für nötig. Ich möchte nur sagen, ob nicht ein Entwurf eingereicht werden könnte, wonach dieses Examen die Stellung eines Vorexamens einnehmen würde. Das Examen möchte ich dem Herrn Vorsitzenden gegenüber für nötig erklären, wenn dadurch die einzelnen Studierenden gezwungen sind, ihre Kenntnisse zusammenzufassen. Was die Befangenheit einzelner Studierender betrifft, so glaube ich doch, dass ein einigermassen guter Examinator doch herausbringen kann, ob einer wirkliche Kenntnisse hat, und einer, der gediegene Kenntnisse hat, wird niemals in einem Examen durchfallen. Das ist eine solche Ausnahme, mit der man nicht rechnen kann, infolgedessen glaube ich, dass das Examen immerhin nötig ist.

Geh. Rat v. Baeyer: Ich glaube, was das Examen betrifft, dass man die Leute so lange examinieren muss, bis sie antworten können, dann bekommen sie erst Sicherheit im Wissen. Ich bin mit dem Herrn Dr. Böttinger einverstanden, die Gehaltsfrage ist eine Frage, die nicht hierher gehört. Ich möchte nun noch sagen (ich bin nicht Mitglied des Elektrochemischen Vereines und bitte daher um Entschuldigung, wenn ich hier spreche, allein ich bin sachlich sehr interessiert in der Angelegenheit): Wenn wir uns dem Antrage des Herrn Dr. Böttinger anschliessen, so kaufen wir sozusagen die Katze im Sack. Dazu würde ich also nicht raten, dass ein so allgemeiner Beschluss gefasst würde, denn sonst könnte das Gesetz eine ganz andere Gestalt erhalten, als wir wünschen.

Dr. Holtz: Ich möchte mir nur erlauben, dem Herrn Dr. Kahlbaum zu erwidern, dass ich ausdrücklich hervorgehoben habe, dass von der Promotion nicht abgesehen werden soll, dass diese jederzeit in den Vordergrund gestellt werden soll. Herrn von Baeyer gegenüber habe ich betont, dass es doch wünschenswert wäre, es dem Betreffenden freizustellen, ob das Staatsexamen, wenn es nun doch einmal eingeführt werden soll, vor der Promotion oder nach der Promotion abgelegt werden soll. Ich kann mir doch denken, dass z. B. bei einem jungen Herrn, der promoviert hat, die Möglichkeit gegeben ist, in irgend einen Staatsdienst einzutreten und von dem verlangt wird, dass er das sogenannte Staatsexamen absolviert hat, der aber bereits promoviert hat, warum soll ihm die Möglichkeit abgeschnitten werden, das Examen auch noch nach der Promotion zu machen? Nur das habe ich vorhin hervorheben wollen.

Vorsitzender: Wird weiter das Wort zur Frage gewünscht? Es ist das nicht der Fall. Dann, meine Herren, muss ich über den Antrag Böttinger abstimmen lassen.

Böttinger: Ich bin gerne bereit, meinen Antrag dahin zu modifizieren, anstatt zu sagen: „die Durchführung eines solchen Staatsexamens herbeizuführen“: „die Prüfung der Frage eines solchen Staatsexamens vorzunehmen“ oder „sich mit der Prüfung der Frage zu beschäftigen.“

Vorsitzender: Das brauchen wir der Reichsregierung nicht weiter vorzuschlagen, das thut sie ja bereits.



Böttinger: Es wäre unsererseits wünschenswert, wenn sich die Versammlung der Ansicht anschlösse, dass die Herbeiführung wünschenswert ist.

Vorsitzender: Das ist ja das Gegenteil.

Böttinger: Dann würde ich sagen: „Die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft spricht sich dahin aus, dass die Einführung eines Staatsexamens in der Chemie wünschenswert ist." Das ist eines und dann: „und ersucht die Reichsregierung, sich mit der Prüfung der Frage zu beschäftigen." Das ist kein Widerspruch. Ich nehme also Abstand von „Durchführung" eines solchen Examens und sage nur: „die Reichsregierung möchte sich mit der Frage eingehender beschäftigen," also: „die Chemische Gesellschaft spricht sich dahin aus, dass eine Einführung eines Staatsexamens für Chemiker höchst wünschenswert ist und ersucht die Regierung, die Prüfung der Frage herbeizuführen."

Vorsitzender: Das ist also ein Antrag auf Einführung eines Staatsexamens. Wer für den Antrag des Herrn Böttinger ist, den bitte ich die Hand zu erheben. (Geschieht.)

Die Anzahl der Stimmen ist gering, die Gegenprobe brauche ich wohl nicht zu machen.

Ich glaube im Namen aller Beteiligten den Dank dem Herrn Geh. Rat Dr. Baeyer dafür sagen zu sollen, dass er uns einen so grossen Teil seiner Zeit gewidmet hat, um seine Erfahrungen und Kenntnisse in dieser Diskussion zum Ausdruck zu bringen.

Nach einer kleinen Unterbrechung darf ich Herrn Professor Nernst bitten, uns seinen Vortrag zu halten. (Kleine Pause.)

Professor Dr. Nernst:

DEMONSTRATION EINIGER KAPILLARELEKTRISCHER VERSUCHE.

Ich wollte mir erlauben, einige Versuche über Elektrokapillarität hier vorzuführen, die zwar im wesentlichen schon bekannt sind, aber uns vielleicht in etwas neuer Beleuchtung hier erscheinen werden.

Die grundlegenden Forschungen auf diesem Gebiet verdankt man Lippmann; er zeigte, dass die Kapillarspannung des Quecksilbers gegen Elektrolyte durch seine galvanische Polarisation bedingt wird, wie auch umgekehrt eine Änderung der Grösse der Berührungsfläche zwischen Elektrolyt und Quecksilber eine galvanische Polarisation hervorruft. Durch thermodynamische Rechnung lassen sich zwischen diesen Erscheinungen gesetzmässige Beziehungen herleiten. (Demonstration eines Lippmann'schen Kapillarelektrometers und der Tropfelektrode.)

Einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Vorgänge liefert uns hier, wie immer, die thermodynamische Betrachtung nicht; erst Helmholtz gab durch molekulare Betrachtungen geleitet eine theoretische Erklärung, indem er die Änderung der Kapillarspannung auf die elektrostatische Wirkung der Doppelschichten zurückführte. Mit Helmholtz müssen wir also schliessen, dass die Kapillarspannung des Quecksilbers durch die Potentialdifferenz ε *Hg* | Elektrolyt mitbedingt ist. (Wahrscheinlich sind noch andere unbekannte Faktoren wirksam, so dass ein Schluss auf die Grösse der Potentialdifferenzen *Hg* | Elektrolyt zur Zeit noch bedenklich erscheint.)

Nun wollen wir die von mir gegebene Formel

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C}{c}$$

zu Hilfe ziehen, wonach jene Potentialdifferenz bei gegebener Temperatur durch c, die Konzentration der Merkuroionen, bestimmt ist. Somit schliessen wir, dass die Kapillarspannung des Quecksilbers wesentlich von der Konzentration der Merkuroionen abhängt.

Von Paschen sind eine grosse Anzahl Messungen über die Kapillarität des Quecksilbers in den verschiedensten wässrigen Lösungen ausgeführt worden; betrachten wir die Ergebnisse dieses Forschers (Wied. Ann. **40**, S. 49, 1890; vgl. auch mein Referat über Berührungselektricität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft 8), dessen experimentelle Studien wir als würdige Fortsetzung der grundlegenden Experimente Lippmann's anzusehen geneigt sein werden, von dem soeben angegebenen Gesichtspunkte aus, so ist unverkennbar, dass die Konzentration der Merkuroionen in der That in erster Linie für die Kapillaritätserscheinungen massgebend ist. Und als Beleg möchte ich Ihnen einige einfach anzustellende Versuche vorführen.

In dem in natürlicher Grösse beigezeichneten (nebst einer Skala leicht zu projicierenden) Apparat füllen wir zunächst eine fast gesättigte Salpeterlösung; die Menge der Merkuroionen ist hier, weil sofort eine Spur Quecksilber in Lösung geht, gar nicht so



überaus klein, aber unbestimmt, und infolgedessen ist der Wert der Kapillarspannung, den wir hier bekommen, einigen Schwankungen unterworfen. Von der Beweglichkeit des Quecksilbermeniskus überzeugen wir uns durch Blasen in einen über das Ansatzrohr gezogenen Gummischlauch. Die Lösung lässt sich sehr leicht durch eine andere ersetzen, indem wir letztere in den Trichter giessen. Das links angebrachte Loch lässt die Lösung stets bis zum konstanten Niveau abfliessen; durch gelindes Blasen in den Schlauch sorgt man gleichzeitig, dass die neue Lösung auch den Meniskus bespült. Wir giessen nun eine Salpeterlösung gleicher Konzentration hinzu, die gleichzeitig 0,002 normal bezüglich $Hg\,NO_3$ ist; die Kapillarspannung erhält nunmehr einen ganz bestimmten, und zwar verhältnismässig kleinen Wert. Jetzt giessen wir eine bezüglich KCl 0,002 normale Salpeterlösung hinzu; wegen der Schwerlöslichkeit des Kalomels, das sich nunmehr bildet, bekommen wir eine Lösung, die bezüglich der Merkuroionen etwa ein Hunderttausendstel normal ist, deren Menge also sich dem chemischen Nachweise schon fast entzieht. Aber diese geringe Menge ist massgebend für den Stand des Meniskus in unserem Apparat.

Wir sind aber durch Anwendung von Cyankaliumlösung im stande, die Menge der Merkuroionen noch sehr viel mehr zu verkleinern. Wenn wir eine 0,1 KCy-Salpeterlösung hineingiessen (c ca. 10^{-17}; vgl. Behrend, Zeitschr. physik. Chem. **11**, 481), so beobachten wir eine weitere Abnahme der Oberflächenspannung. Giessen wir schliesslich eine sehr konzentrierte KCy-Lösung in den Apparat, so sehen wir, dass der Meniskus ein wenig steigt, die Kapillarspannung also wieder abnimmt, trotzdem wir offenbar die Konzentration der Merkuroionen noch weiter verkleinert haben, d. h. wir haben hier durch rein chemische Hilfsmittel die Lippmann'sche Kurve realisiert, die ich Ihnen vorher demonstriert habe. — Der beigezeichnete kleine Apparat (zu beziehen vom Glasbläser Reinhardt, Hannover, Grünstrasse 22) bietet also zugleich ein empfindliches Reagenz auf Merkuroionen.

Nunmehr gelangen wir auch zu einer etwas veränderten Auffassung der Versuchsanordnung von Lippmann; es wird z. B. bei kathodischer Ladung eines Kapillarelektrometers am Meniskus das in minimaler Menge gelöste Quecksilber mit wachsender elektromotorischer Kraft immer weitergehend elektrolytisch ausgefällt; die Erscheinungen, die wesentlich durch die Konzentration der Merkuroionen bedingt werden, sind dieselben, wie wenn wir die Ausfällung auf chemischem Wege vollführen.

Auch folgender, leicht auszuführender Versuch ist lehrreich; lassen wir aus einer geeigneten Spitze Quecksilber in Salpeterlösung tropfen und polarisieren anodisch, so nimmt die Oberflächenspannung infolge der erhöhten Konzentration der Merkuroionen an der tropfenden Spitze sehr stark ab, die Tropfgeschwindigkeit steigt rapide. Denselben Effekt erreichen wir, wenn wir Merkuronitrat hinzufügen.

Die Wirksamkeit der Tropfelektrode haben wir offenbar so aufzufassen, dass tropfendes Quecksilber sich, je nach der Konzentration c von Merkuroionen in der betreffenden Lösung, durch Auflösung oder durch Niederschlagen dieser Ionen elektrisch lädt, dass also die elektromotorische Kraft der

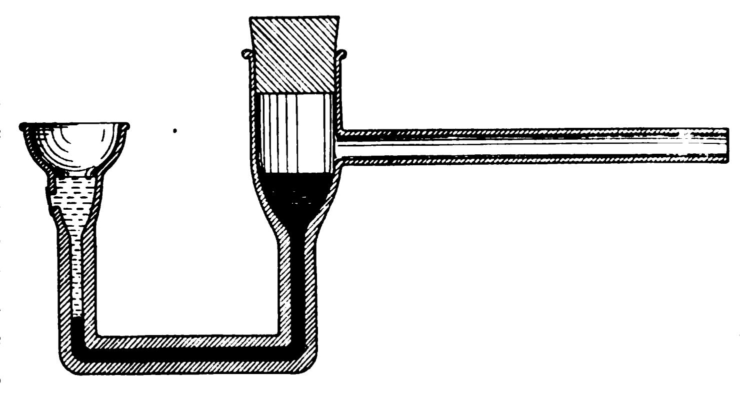


Fig. 4.

Tropfelektrode die einer Konzentrationskette ist. Erheblich kann diese Kraft also nur werden, wenn ε klein ist; denn nur dann können die durch tropfendes Quecksilber bedingten prozentischen Konzentrationsänderungen, auf die es für die el. Kraft allein ankommt, bedeutend werden. In einer Lösung von Merkuronitrat können erhebliche Konzentrationsänderungen nicht eintreten. In der That, sobald wir zu unserer Tropfelektrode Merkuronitrat giessen, sinkt ihre el. Kraft fast auf Null, nicht etwa deshalb, weil das tropfende Quecksilber sich nunmehr nicht mehr mit Merkuroionen belädt, sondern weil die durch diese Ladung erzeugten Konzentrationsänderungen prozentisch verschwindend sind.

Zum Schluss möchte ich noch auf eine bemerkenswerte Konsequenz unserer Anschauung hinweisen. Das aus der Tropfelektrode ausfliessende Quecksilber belädt sich, wie erwähnt, mit Merkuroionen, die natürlich die äquivalente Menge nega-

tiver Ionen elektrostatisch (zur Ausbildung der Doppelschicht) binden. Mit anderen Worten, es wird Quecksilbersalz von oben nach unten durch das tropfende Quecksilber transportiert. Herrn Dr. Palmaër ist soeben in dem von mir geleiteten Institut ein wie es scheint einwandsfreier experimenteller Nachweis gelungen, dass in der That dieser Vorgang sich abspielt.

Vorsitzender: M. H.! Sie haben mir die Aufgabe, Herrn Prof. Nernst zu danken, bereits abgenommen. Auf die Diskussion können wir nicht mehr eingehen, weil es die Zeit nicht mehr gestattet. Ebensowenig gestattet es die Zeit, die für heute vorgesehenen geschäftlichen Verhandlungen zu Ende zu bringen.

Ich möchte Ihnen deshalb den Vorschlag machen, heute Nachmittag uns nur noch zu erfrischen, um dann morgen die geschäftlichen Verhandlungen als ersten Gegenstand vorzunehmen.

Da kein Widerspruch sich erhebt, so darf ich Ihr Einverständnis annehmen.

Ich habe Ihnen mitzuteilen, dass die Flossfahrt wegen Hochwassers nicht ausgeführt werden kann, im übrigen wird unser Programm unverändert bleiben. Die Anmeldung für den Besuch der Königsschlösser wird in der Isarlust entgegengenommen werden. Es ist für Fahrpreisermässigung und sonstige Erleichterungen gesorgt.

Ich bitte dann noch die Herren Kassenrevisoren, das Resultat ihrer Revision mitzuteilen.

Professor Le Blanc: Wir haben die Posten geprüft und eine Beanstandung nicht gefunden, wir beantragen daher den Schatzmeister zu entlasten. (Einverständnis.)

Der Schatzmeister ist entlastet.

Damit ist diese Angelegenheit erledigt, ich schliesse die Sitzung.

(Schluss $1^1/_2$ Uhr.)



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Brüderstrasse 34, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Bericht über die Hauptversammlung.

Die Hauptversammlung hat im wesentlichen nach dem festgesetzten Plane stattgefunden. Den ausführlichen Bericht über die beiden Sitzungstage finden unsere Mitglieder in dem redaktionellen Teile. Hier soll nur über den sonstigen Verlauf berichtet und hervorgehoben werden, dass uns in München an Veranstaltungen und an warmer, herzlicher Aufnahme mehr geboten wurde, als die kühnsten Hoffnungen erwarten liessen. Gerne werden unsere Mitglieder stets an die Münchener Tage zurückdenken.

Der vollste Dank unserer Gesellschaft gehört den vielen Männern, die jeder in seinem Kreise und nach seiner Weise Mühe und Arbeit getragen haben, um die Versammlung so festlich zu gestalten. Dies gilt besonders den beiden Brüdern: Herrn Professor Dr. Wilhelm von Miller und Herrn Ingenieur Oscar von Miller.

Beide wissenschaftliche Sitzungen waren von weit über 100 Teilnehmern besucht. An dem Festessen nahmen 170 Personen teil und es zeigte sich hierbei, dass die wissenschaftlichen Sitzungen nicht alle Redelust erschöpft hatten. Zahlreiche Reden, die wir nicht einzeln aufführen können, würzten das treffliche Mahl in dem Prachtsaale des alten Rathauses. Auch die Behörden des Staates und der Stadt kamen uns in jeglicher Weise entgegen, und schon der Empfangsabend im neu eröffneten Saale des Hofbräuhauses liess erkennen, in welch weitgehender Weise die Münchener Bevölkerung sich an unserer Tagung beteiligte.

Dank auch gebührt der Verwaltung der Isarwerke für die freundlichst gestattete Besichtigung derselben und die gebotene Bewirtung, die den Nachmittag des ersten Tages ausfüllte.

Am Nachmittage des zweiten Tages kam ein Teil der Mitglieder mit den meisten Damen zusammen, um die Sehenswürdigkeiten Münchens in Augenschein zu nehmen, während ein anderer Teil, aber auch dieser mit Damen, das physikalische Institut der Universität unter Führung der Herren Professoren Lommel und Grätz, das elektrochemische Institut der technischen Hochschule unter Führung des Herrn Professor von Miller und die Station des Herrn Prof. Linde besichtigte. Diese Fahrt gab den Teilnehmern wiederum mannigfache Anregung und liess besonders erkennen, in welch hervorragender Weise die kgl. bayrische Staatsregierung den Bedürfnissen des naturwissenschaftlichen Unterrichts nachkommt.



Alle Teilnehmer trafen sich dann wieder in der Spatenbrauerei der Gebrüder Sedlmayer, wo nach Besichtigung der fast überwältigend grossen Anlagen ein Imbiss und ein frischer Trunk geboten wurde.

Die Fahrt nach dem Chiemsee am letzten Versammlungstage vereinigte noch 150 Teilnehmer, die sich von den Anstrengungen der Sitzungen in der freien Natur erholten. Auch die Fahrt nach den Königsschlössern hat eine überaus rege Beteiligung gefunden.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 518. von Euler, Dr. Hans, Göttingen, Karspiele 15.
„ 519. Böttger, Dr. Wilhelm, Assistent am chem. Inst. Göttingen, Bühlstrasse 10.
„ 520. Kötz, Dr. Arthur, Assistent am chem. Institut Göttingen, Lotzestrasse 13.
„ 521. Schwarzenauer, Emil, cand. chem., Göttingen, Walkemühlenweg 12.
„ 522. Borsche, Walter, cand. chem., Göttingen, Walkemühlenweg 9.
Nr. 523. Street, Dr. Ernst, Fabrikbesitzer, Schönmühl, Post Penzberg, Oberbayern.
„ 524. Rössler, Dr. Fritz, Frankfurt a. M., Untermainquai 27.
„ 525. Oberrealschule Essen, z. H. des Herrn Oberlehrer Fuchs.
„ 526. Hirt, Dr. Georg, Schriftsteller, München.

Aufgenommene Mitglieder.

Wiedereingetreten: Nr. 263. Weissleder, F., Ingenieur und Vertreter der Akkumulatorenfabrik Hagen i. W., München, Augustenstrasse 8.
Nr. 576. Sehler, Dr. P., Berlin N.W., Siegmundshof 5, 3.
„ 577. Haber, Dr. Fritz, Privatdozent an der technischen Hochschule, Karlsruhe.

In die Reihe der lebenslänglichen Mitglieder übergetreten.

Nr. 352. Schaeppy. Nr. 405. Gross.

Ausgetreten.

Nr. 432. Priebs. Nr. 444. Stock. Nr. 513. Wolffgram.

Adressenänderungen.

Nr. 235. Büttner, jetzt: Berlin W. 50, Rankestrasse 17.
„ 55. Röders, jetzt: Kleindöbschütz Grosspostwitz.



Berichtigungen aus Heft 1.

Durch ein Versehen, das wir gütigst zu entschuldigen bitten, sind mehrere Druckfehler unberücksichtigt geblieben, die wie folgt, zu berichtigen sind:

Seite	Spalte	Zeile	statt:	lies:
18	1	1—5	Es soll . . bis . . Cigny & Sohn in	Es soll hier noch erwähnt werden, dass neben diesem und den älteren Verfahren, nach welch letzteren beispielsweise noch die sämtlichen neun kleineren Fabriken Russlands und vermutlich auch die zwei noch ausserdem bestehenden Phosphorfabriken: Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham und Coignet & Co. in . . .
19	2	29	Professor Dr. Elbs	Prof. Dr. Schultz.
20	2	21	miteinander	aufwerfen und diese Institute miteinander
			denn bei	denn einerseits besteht bei
		22	Hochschulen besteht ein Examen . . .	Hochschulen ein Examen, und . . .
		29	angedeutet	besprochen
		30/31	15 beinahe 18	16 beinahe 17
		33	Chemie	Chemiker
21	1	1/2	diese Doktorarbeit ohne wesentliches eingehendes Studium in vielen Fällen . .	diese Doktorarbeit in vielen Fällen ohne . . .
		4/5	Aufgaben, die sie dort zu bewältigen haben, der wissenschaftlichen Forschung	Aufgaben der wissenschaftlichen Forschung, die sie dort zu bewältigen haben . . .
		11/12	sie sollen sich gründlich durchbilden	sich gründlich durchzubilden
		25	eigentlich	nun
	2	3	Die Chemie	Das Gebiet der Chemie
		28/30	Dissertationen, dass die Mediziner auf ihre Abgangsexamen keine Dissertationen mehr zu leisten haben.	Dissertationen.
		44	solche	keine solche
		46	aber	dort
22	1	2	unter, dass	unter, wie der Herr Vorsitzende meinte, dass . . .
		6	wünschen	für uns wünschen.
		27	die	diese
24	1	33/35	wie allgemein . . . bis . . . hervorgehen	wie allgemein die Chemiker, die aus der Münchner Hochschule hervorgehen, anerkannt werden.
		40	selbst zu prüfen	prüfen zu lassen, sich
	2	17/18	Generaldirektor der Schulkommission . . .	Ministerialdirektors des preussischen Kultusministeriums, Herrn Dr. Althof . . .
27	2	20/21	soweit ich mich erinnere gesetzlich geregelt. Es muss durch	so durch
		27	zu stellen	Ihnen zur Annahme zu empfehlen.
28	1	28	es	dies
		29	der hier	der korrekt hier
		31	Vorredner	Geheimrath von Baeyer
		37	wenn	weil
	2	38	Böttinger	Dr. Böttinger
		41	Frage eines	Frage der Einführung eines
29	1	1	Böttinger: Es wäre unsrerseits wünschenswert	Dr. Böttinger: Es wäre aber unsrerseits zu erstreben
		5	Böttinger; Dann würde ich . . .	Dr. Böttinger: Doch nicht! Ich würde aber
		14	Chemische	Elektrochemische
30	1	30	Abnahme	Zunahme
	2	19	*e*	*c*

Zeitschrift
für
Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Duisburg** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 2. 20. Juli 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Bericht über die IV. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vom 22. bis 26. Juni 1897 in München.

Zweiter Tag.

Mittwoch den 23. Juni 1897 vormittags 9 Uhr: Sitzung im Festsale des Kunstgewerbehauses.

Vorsitzender Dr. Böttinger: M. H.: Entsprechend dem Gebrauch unserer Gesellschaft habe ich auf Wunsch unseres Herrn ersten Vorsitzenden es gerne übernommen für den geschäftlichen Teil den Vorsitz zu führen. Ich eröffne dementsprechend die zweite Sitzung des diesjährigen Kongresses. Wir werden den geschäftlichen Teil möglichst rasch zur Erledigung bringen, umsomehr, als die pièce de resistance bereits zur Abwicklung gelangt ist, nämlich die Frage des Staatsexamens für Chemiker, und umsomehr als wir eine ausserordentlich interessante Tagesordnung bevorstehend haben, welche mehr Interesse bietet als das formell Geschäftliche. Letzteres kann aber auch nicht unerledigt bleiben.

Ich will mich ganz kurz fassen. Ich habe zunächst mitzuteilen, dass von Mitgliedern des Vorstandes die Herren Wilke und Prof. Vogel sich entschuldigt und ihr Bedauern ausgedrückt haben, dass sie der heutigen Tagung nicht beiwohnen können.

Die Zahl der Mitglieder unseres Vereins hat sich auch im Laufe des Jahres wieder erfreulicherweise gehoben. Dass die Zunahme prozentual nicht immer eine so starke sein kann, wie in früheren Jahren, ist bei Vergrösserung der Gesamtzahl selbstredend. Wir haben immerhin doch zu konstatieren, dass 51 neue Mitglieder eingetreten sind, also mehr als 11 %, während wir verloren haben durch Austritt 30 Mitglieder. Diese 30 sind aber hauptsächlich ausländische Mitglieder, die es versäumt haben, ihre Beiträge zu übersenden, und bei denen der Vorstand genötigt ist, den Statuten entsprechend sie aus der Liste der Mitglieder zu streichen. Wir hoffen jedoch, dass bei nochmaliger Korrespondenz einige derselben wieder für uns zu gewinnen sein werden.

Als lebenslängliche Mitglieder haben sich weitere zwei Herren gemeldet, und ich möchte nochmals einen Appell an die Mitglieder richten, sich auch unter die Zahl der lebenslänglichen Mitglieder aufnehmen

zu lassen. Wie Sie wissen, bestimmt das Statut, dass für lebenslängliche Mitglieder der einmalige Beitrag 250 Mark sein soll. Es ist seiner Zeit beschlossen worden, dass Mitglieder, die zur Zeit Mitglieder waren, als dieser Beschluss gefasst wurde, und lebenslängliche Mitglieder werden wollen, die bereits gezahlten Beiträge anrechnen können, an den 250 M. Es sind uns nunmehr zwei weitere lebenslängliche Mitglieder angemeldet, und es hat der Vorstand beschlossen, der Versammlung anheimzugeben, ob es nicht richtig sein dürfte, auch für die Zukunft die Bestimmung zu erlassen, dass die bereits bezahlten Beiträge bis zum Maximalbetrag von 50 M. angerechnet werden können, sobald die betreffenden sich um die lebenslängliche Mitgliedschaft bewerben wollen. Wenn Sie damit einverstanden sind, so würden wir dies bei den beiden vorliegenden Fällen vornehmen, und für die nächste Generalversammlung, da es diesmal zu spät war, eine entsprechende Statutenabänderungsbestimmung Ihnen vorlegen.

Ich darf fragen, ob sich ein Widerspruch dagegen erhebt; — es ist dies nicht der Fall, ich konstatiere also, dass die Versammlung einverstanden ist, dass den beiden Mitgliedern ihre Beiträge bis zur Höhe von 50 M. angerechnet werden.

Auch im vergangenen Winter hat wieder eine Reihe Vorträge teils von Mitgliedern der Gesellschaft, teils von Nichtmitgliedern auf Veranlassung der Gesellschaft auswärts stattgefunden, und es ist beabsichtigt, auch diesen Winter dies fortzusetzen, und einen Eventualbetrag in den Etat dafür einzusetzen und zu genehmigen. Ich sage Eventualbetrag, weil der Betrag möglicherweise für einen anderen Zweck verwendet werden soll, über den ich berichten werde.

Ihr Vorstand hat auch im verflossenen Jahre 2 Sitzungen abgehalten, eine in Leipzig, die andere hier in München. Die Leipziger Vorstandssitzung beschäftigte sich zunächst auch sehr eingehend über die bereits gestern behandelte Frage, der Eingabe des Vereins deutscher Chemiker. Auch über die Frage des Berichtes der von Ihnen in der letzten Generalversammlung eingesetzten Kommission für elektrochemische Masseinheiten. Es sind Ihnen gestern schon die Beschlüsse dieser Kommission zu Händen gekommen, Sie liegen Ihnen gedruckt vor, und werden in den nächsten Heften zur Mitteilung kommen. Es ist der Wunsch ausgesprochen worden seitens des Vorstandes, dass möglichst reger Meinungsaustausch über dieselben in der Vereinszeitung stattfindet, und dass wir auf rege Mitwirkung unserer Mitglieder hoffen können. Ich weiss nicht, ob gewünscht wird, diese Frage heute zur Debatte zu bringen.

Prof. Ostwald: Es liegt ein positiver Vorschlag vor, über den wir noch beschliessen müssen.

Vorsitzender Dr. Böttinger: Dann hat sich der Vorstand beschäftigt mit der Frage der Abrichtung einer Eingabe an die Reichregierung behufs Absendung eines Sachverständigen nach Nordamerika; dieser Punkt steht auf der Tagesordnung, sowie die Satzungen der Ortsgruppen. Damit hat sich der Vorstand ebenfalls befasst. Wir kommen bei diesen einzelnen Fragen noch speziell darauf zurück, so dass wir jetzt davon absehen können, näher zu berichten.

Die nächste Aufgabe, die wir hätten, wäre die Ersatzwahl für den Vorstand. Es scheiden nach dem Turnus aus die Herren Rathenau, Vogel und ich, und es wird eine Neuwahl vorzunehmen sein, und ich darf wohl die Versammlung bitten, entsprechende Mitglieder vorzuschlagen.

Prof. Elbs: Ich möchte vorschlagen, durch Akklamation Herrn Dr. Böttinger wieder in den Vorstand zu wählen. (Geschieht.)

Vorsitzender: Ich danke Ihnen, m. H., und nehme dieses ehrende Mandat sehr gerne an. Nun bitte ich Vorschläge für Herrn Rathenau.

Prof. Elbs: Ich möchte auch hier vorschlagen, Herrn Dr. Rathenau wieder durch Akklamation zu wählen. (Geschieht.)

Vorsitzender: Herr Dr. Rathenau ist nicht hier, er wird aber jedenfalls auch die Wahl wieder annehmen.

Prof. Elbs: Ich möchte vorschlagen, an Stelle des ausscheidenden Herrn Professor Vogel Herrn Professor Le Blanc in den Vorstand unserer Gesellschaft zu wählen, ebenfalls durch Akklamation.

Vorsitzender: Es ist auch hier Akklamation vorgeschlagen. Ein Widerspruch erhebt sich nicht, ich konstatiere, dass in beiden Fällen durch Akklamation zugestimmt ist. Es erhebt sich kein Widerspruch gegen die Wahl des Herrn Professor Le Blanc, der damit gewählt ist, und nun darf ich Herrn



Professor Le Blanc fragen, ob er geneigt ist, an unseren Arbeiten teilzunehmen.

Prof. Le Blanc: Ich nehme die Wahl dankend an.

Vorsitzender: Ich muss Sie nun bitten Vorschläge zu machen, bezüglich der Besetzung der Stellen des ersten Vorstandes, des zweiten Vorstandes und des Kassenwartes.

Prof. Elbs: Mir scheint, dass es das Einfachste wäre, die Gesellschaft drückt den Wunsch aus, dass alle Mitglieder des Vorstandes ihre Funktion in gleicher Verteilung weiterführen, wie es seither der Fall war. Wenn die Herren einverstanden sind, wäre das das Einfachste und Richtigste.

Vorsitzender: Auch hier erhebt sich kein Widerspruch.

Prof. Ostwald: Es wird mir zu grosser Ehre gereichen, wenn Sie mir diesen Posten wieder übertragen, und als Beweis Ihres Vertrauens nehme ich das Amt dankend an.

Dr. Böttinger: Auch ich erkläre mich bereit, weiter meine schwachen Kräfte zur Verfügung zu stellen.

Herr Dr. Marquart, darf ich fragen?

Dr. Marquart: Ich nehme ebenfalls das Mandat an.

Vorsitzender: Wir haben nun die Neuwahl von 2 Mitgliedern des Ehrungsrates vorzunehmen. Es scheiden aus die beiden Herren Geheimrat Hittorf und Geheimrat Wislicenus. Der Vorstand schlägt Ihnen vor, die Herren wieder zu wählen. (Geschieht.)

Es ist dies der Fall, es erhebt sich kein Widerspruch.

Wir kommen nun zum Kassenbericht, und ich darf Herrn Dr. Marquart bitten, uns denselben vorzutragen.

Dr. Marquart: Meine Herren! Ich kann Ihnen heute nur über das Vereinsjahr 1895/96 Rechnung ablegen, da das laufende Geschäftsjahr ja erst mit diesem Monat zu Ende geht, und die Rechnung hierüber noch nicht abgeschlossen ist.

Vereinsjahr 1895/96.

Einnahmen:

Beiträge	7555,— Mk.
Eintrittsgelder	505,— „
Unvorhergesehenes	111,39 „
Summa	8171,39 Mk.

Ausgaben:

Bureaukosten	1114,20 Mk.
Drucksachen	178,— „
Vorträge	1013,70 „
Ehrenpreise	500,— „
Zeitschrift	3238,— „
Summa	6043,90 Mk.

Hiernach ergiebt sich ein Überschuss von 2127,49 Mk., wovon aber noch eine Schuld an die Verlagsbuchhandlung im Betrage von 1521 Mk. in Abzug zu bringen ist, so dass thatsächlich nur 606,49 Mk. erübrigt wurden. Das Vermögen, welches zu Beginn des Vereinsjahres 2278,44 Mk. betrug, war demnach am 1. Juli 1896 auf 2884,93 Mk. angewachsen.

Auch im laufenden Jahre wird, soweit sich dies bis jetzt übersehen lässt, ein Überschuss von zwar nur wenigen hundert Mark erzielt werden.

Bezüglich des Voranschlages für das nächste Jahr, wie solcher von Ihrem Vorstande vorgeschlagen wird, habe ich zu bemerken, dass derselbe sich im wesentlichen dem vorjährigen anschliesst und nur der Betrag für Bureaukosten um 600 Mk. erhöht werden musste, da die stenographischen Aufnahmen der Verhandlungen unserer Jahresversammlungen nicht unerhebliche Kosten verursachen.

Voranschlag für das Vereinsjahr 1897/98.

Einnahmen:

Beiträge	7800,— Mk.
Eintrittsgelder	250,— „
Zinsen	300,— „
Summa	8350,— Mk.

Ausgaben:

Bureaukosten	2300,— Mk.
Drucksachen	400,— „
Vorträge	1000,— „
Ehrenpreise	600,— „
Zeitschrift	4208,— „
Summa	8508,— Mk.

Wir bitten Sie, diesem wohl erwogenen Voranschlage Ihre Zustimmung nicht versagen zu wollen,



obwohl derselbe einen Fehlbetrag von 158 Mark ergiebt, da dieser aus dem vorhandenen Vermögen leicht gedeckt werden kann, für den Fall sich die Einnahmen nicht entsprechend höher gestalten sollten, was wir aber zuversichtlich hoffen.

Vorsitzender: Wir gehen nun über zur Beratung von Satzungen für die Ortsgruppen. Dieselben sind gedruckt vorliegend. und ich darf vielleicht den Herrn Geschäftsführer Dr. Wagner bitten, dieselben vorzutragen. (Dr. Wagner: Verliest dieselben.)

Entwurf einer Satzung

für Ortsgruppen der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

1.

Zur besseren Lösung der Aufgaben der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft können ihre Mitglieder zu Ortsgruppen sich vereinigen.

2.

Eine Ortsgruppe muss mindestens 10 Mitglieder haben; ausserdem bedarf sie zur Bildung der durch Abstimmung herbeizuführenden Genehmigung des Vorstandes.

3.

Nur Mitglieder des Gesamtvereins können Mitglieder der Ortsgruppen werden. Die Aufnahme darf im übrigen nur von der Zahlung eines besonderen Beitrages abhängig gemacht werden.

4.

Die Thätigkeit der Ortsgruppen erfolgt im Rahmen der durch die Gesellschaft angestrebten Zwecke; für die Regelung ihrer inneren Angelegenheiten treffen die Ortsgruppen zusätzliche Bestimmungen zu den Satzungen der Gesellschaft. Diese Bestimmungen, sowie Abänderungen derselben, unterliegen der Genehmigung des Vorstandes.

5.

Die Ortsgruppen berichten jährlich der Hauptversammlung über die Zahl ihrer Mitglieder und über ihre Thätigkeit. Die Berichterstattung geschieht entweder mündlich durch ein Mitglied der Ortsgruppe oder durch den Vorsitzenden der Hauptversammlung. In jedem Falle ist der Bericht acht Tage vor der Hauptversammlung dem Vorstande schriftlich mitzuteilen.

Jeder Wechsel im Vorstande der Ortgruppen ist dem Gesamtvorstande binnen 8 Tagen anzuzeigen.

Vorsitzender: Ich darf die Frage an die Versammlung richten, ob Sie irgendwelche Zusätze oder Änderungen an diesen Satzungen zu machen wünschen?

Herr Haslacher weist auf den Nutzen regelmässiger Veröffentlichung der Sitzungsberichte der Ortsgruppen hin, worauf nach kurzer Debatte zwischen den Herren Prof. Ostwald, Dr. Böttinger, Dr. Marquart, Dr. Wagner und Dr. Borchers beschlossen wird, dass derartige Berichte der Geschäftsstelle zuzustellen sind, um von dieser aus unter den Vereinsnachrichten im Organe der Gesellschaft veröffentlicht zu werden. (Vergl. S. 42.)

Vorsitzender: Wir kommen zum nächsten Gegenstand der Tagesordnung. Das ist: Bericht der Kommission über die Masseinheiten. Ich möchte den Vorsitzenden derselben, Herrn Prof. Nernst bitten, die Kommissionsbeschlüsse zu verlesen:

Prof. Nernst: Die Kommission für elektrische Maasseinheiten unterbreitet der Hauptversammlung folgende einstimmig gefasste Vorschläge:

1. Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist in Ohm und Centimeter auszudrücken; Einheit der Leitfähigkeit besitzt also ein Körper, der in der Form eines Cylinders von 1 Quadratcentimeter Grundfläche und 1 cm Höhe den Widerstand 1 Ohm besitzt.
2. Molekulare Leitfähigkeit. Molekulare Leitfähigkeit ist die unter 1) festgelegte Leitfähigkeit dividiert durch die Anzahl der im Kubikcentimeter gelösten Grammmoleküle.
3. Die zur Abscheidung eines Grammäquivalents erforderliche Elektricitätsmenge, also 96540 Coulombs, ist als Abkürzung mit F (in Erinnerung an Faraday) zu bezeichnen.

Hinsichtlich der Benennung und Bezeichnung der Leitfähigkeit und der Stromdichte, sowie der wichtigen Festlegung einer Normalelektrode hat die Kommission von Vorschlägen abgesehen. Sie wird hierüber in der Vereinszeitschrift einen Meinungsaustausch herbeizuführen suchen und hofft auf die Mitwirkung aller beteiligten Kreise.



Vorsitzender Dr. Böttinger: Ich konstatiere, dass die Vorschläge das Einverständnis der Versammlung gefunden haben.

Prof. Nernst: Ich möchte noch hervorheben, dass wir bei der Ausarbeitung der Vorschläge unterstützt worden sind im weitgehendsten Maasse von einer grossen Anzahl von Fachgenossen, besonders auch von dem Vorstande der physikalischen Reichsanstalt, Herrn Prof. Kohlrausch. Und dann wollte ich noch erwähnen, dass die ganze Anregung zu dieser Angelegenheit ausgegangen ist von Herrn Wilke, der sich ebenfalls an dieser Arbeit beteiligt hat. Ich darf also wohl speziell den Herren Professor Kohlrausch und Wilke den Dank der Gesellschaft ausdrücken.

Vorsitzender: Wir kommen nun zum letzten Punkt der geschäftlichen Beratungen, nämlich dem Antrag, betreffend die Entsendung eines Deputierten nach Amerika, der in der Lage ist, die ausserordentlichen Fortschritte, die ausserordentliche Entwicklung der Elektrotechnik und der auch mit ihr zusammenhängenden elektrochemischen Industrie, die Anwendung der Elektrotechnik für chemische Industrie zu studieren. Der Vorstand war einstimmig der Ansicht, dass dieser Antrag beherzigenswert, ist und dass wir ihm nur unsere Zustimmung erteilen können. Es ist in Aussicht genommen, von der Wahl einer Persönlichkeit vorerst Abstand zu nehmen. Es ist auch niemand speziell genannt worden, es ist nur die Frage als solche zur Diskussion gekommen. Der Vorstand und der Herr Antragsteller waren vor allem der Anschauung, dass es wünschenswert sein würde, dass wir die moralische Unterstützung der Reichsregierung erhalten. Die Mittel zur Entsendung dieses Herrn sollten aufgebracht werden teils durch einen Beitrag aus unserer Gesellschaftskasse, teils würden sie aufgebracht werden durch freiwillige Beiträge. Die Kosten dieser Reisen sind zu ca. 4000 M. veranschlagt, und wir zweifeln nicht, dass es leicht möglich ist, einen grösseren Teil dieser Summe aufzubringen, aber da die Sache doch in erster Linie von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ausgehen soll, so würde es wünschenswert sein, auch eine finanzielle Beteiligung unserer Gesellschaft herbeizuführen. Ich möchte daher von Ihnen die Genehmigung erbitten, falls die Durchführung ermöglicht wird, dass auch seitens der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ein Beitrag von 1000 Mark aus den Mitteln der Gesellschaft verwendet, und dass diese Summe im Etat mit eingesetzt wird. Würde dies der Fall sein, dann würde seitens unserer Gesellschaft für den kommenden Winter davon Abstand genommen werden, Vorträge zu dotieren. Es sollen die Vorträge deshalb nicht unterbleiben, sondern wir nehmen an, dass es Sache der Ortsgruppen sei durch einzelne Mitglieder, die spezielles Interesse haben an der weiteren Fortführung dieser Vorträge, diese Vorträge, nachdem sie einmal im Gange sind, abzuhalten, und dass es nicht schwer sein wird, die Mittel hierfür aufzubringen, so dass, wie gesagt für den Fall diese Angelegenheit zur Durchführung kommt, Mittel der Gesellschaft in der Höhe von 1000 M. hierfür verwendet werden sollen. Wir wollten nun um die Genehmigung bitten, alternativ entweder, diese Mittel hierfür, für Entsendung dieses Herrn oder für die Abhaltung von Vorträgen zu verwenden.

Erhebt sich irgendwelcher Widerspruch?

Dr. Hammerschmidt: Was die Entsendung eines Vertreters nach Nordamerika anbelangt, so würde dieser in erster Linie dazu bestimmt sein, die technischen Fortschritte zu studieren. Der Herr Vorstand hat eingehend geschildert, dass die deutsche Elektrochemie der Elektrochemie in anderen Ländern überlegen ist, dass aber in Amerika wesentlich gearbeitet wird auf elektrochemischem Gebiete, und zwar mit Erfolg, in der Aluminiumdarstellung, und in der Carbidgewinnung. Dann haben wir die elektrolitische Raffination, die dort besonders hoch entwickelt ist, und neuerdings auch eine Fabrikation von chlorsaurem Kali. Es sind dies aber alles Privatgeschäfte, und wenn wir jemand hinsenden, so glaube ich nicht, dass der Betreffende Zutritt bekommt zu den Anlagen dieser Geschäfte, so dass er eingehend uns berichten kann, eingehender, als es in der Zeitschrift schon geschehen ist. Ich glaube, wenn von Amerika jemand zu uns herüberkäme, um die Elektrochemie in ihren Arbeitswerkstätten zu studieren, so würde er auch sehr wenig Zutritt finden, denn jeder hat seinen Erfolg, den er aufzuweisen hat, mit schweren Mitteln erworben und ist nicht gerne bereit, jemand anderem Eintritt zu gestatten. Ich kann mir also von der Entsendung eines Herrn nach Amerika gar keinen Erfolg versprechen. Ich würde vorschlagen, das Geld lieber zur Abhaltung von Vorträgen zu verwenden.



Vorsitzender: Ich darf bemerken, dass ich in erster Linie hervorgehoben habe, es handelt sich nur darum, einen Einblick in die weitere Entwicklung der Elektrotechnik in Amerika zu erlangen. Es ist richtig, dass die elektrochemische Industrie eine weitgehende Entwicklung noch nicht gefunden hat, allein sie ist bereits vorhanden, und soweit als thunlich sollte der Betreffende die Aufgabe erhalten, ganz offen dort vorzugehen, um wo immer nur möglich, Eintritt zu suchen. Der zweite Teil ist der, dass diese betreffende Persönlichkeit soweit als thunlich mit einem offiziellen Mandat der Reichsregierung versehen würde. Wir legen da grossen Wert darauf. Der Herr würde dann vollständig in der Lage sein als Berichterstatter für die Reichsregierung aufzutreten. Die Sache würde der Gesamtheit zu gute kommen, und der zweite Antrag würde dann dahin gehen, falls Sie mit der Entsendung einverstanden sind, die Einsetzung eines Betrages von 1000 M. in den Etat zu genehmigen und dass der Vorstand ermächtigt würde, eine bezügliche Eingabe an die Reichsregierung zu stellen.

Dr. Hammerschmidt: Wenn wir einen Herrn entsenden wollen nach Amerika, der die Elektrochemie und die Elektrotechnik studieren will, so muss er ein hervorragender Kenner auf dem Gebiete der Elektrotechnik sein. Ein solcher wäre dann wieder nicht ein ebenso hervorragender Kenner der Elektrochemie, welches Gebiet ihm ferner liegt. Ferner möchte ich sagen, einen Vertreter zum Studium der Elektrotechnik hinzusenden, können wir dem Verband der deutschen Elektrotechniker überlassen, das geht über den Rahmen unserer Gesellschaft hinaus. Es kann sich nur darum handeln, von unserer Seite einen Mann zu finden, der die Elektrochemie studiert, und da meine ich, ist Nordamerika noch nicht so weit voraus. Wir haben wunderschöne Berichte über diese Sache. Ich erinnere nur an den ausführlichen Bericht über Carbidfabrikation in Amerika. Wir haben keinen eingehenden Bericht über die deutsche Carbidfabrikation, dagegen wissen wir aus den Worten des Herrn Dr. Rathenau von gestern, dass, wenn man in Amerika noch nicht mit Öfen arbeitet, bei denen das Carbid ausfliesst, man in Deutschland bereits weiter ist, dass man hier nahezu an den Hochofenbetrieb gekommen ist. Es giebt in Amerika keinen Prozess Chlorkalk und Soda zu machen, während wir in Deutschland ein Verfahren haben, das mit gutem Erfolge arbeitet. Es sind noch einige andere Fabriken da, welche in einer speziellen Fabrikation arbeiten. Wie, werden sie Ihnen aber nicht sagen, und das können Siein Amerika auch nicht erfahren, wenn Sie jemand hinschicken; sie werden Ihnen nur das sagen, was anderweitig öffentlich bekannt ist, und das kriegen wir auch heraus, ohne einen Sachverständigen nach Amerika zu schicken.

Prof. Ostwald: Der Massstab und die Verhältnisse, unter denen dort gearbeitet wird, sind erheblich verschieden von dem Massstab, wie bei uns gearbeitet wird, und daraus lässt sich doch etwas lernen. Wir wollen also doch unsere Aufmerksamkeit dahin richten, wenn wir auch das Bewusstsein haben an der Spitze zu sein, so müssen wir doch wissen, wie die Verhältnisse dort liegen, wo andere Bedingungen vorhanden sind als bei uns. Ich erinnere nur an die Ausbeutung der Wasserkräfte des Niagara. Wir haben die Aufgabe solche Verhältnisse genauer kennen zu lernen, und zu studieren und auch wenn man die Sache nur in den grossen Zügen kennen lernt, so wird doch ein Bericht über diese Verhältnisse wünschenswert sein. Die Gesellschaft wird vielleicht nur mit $^1/_4$ des Betrags, der erforderlich ist, beteiligt sein, ein Experiment in dieser Richtung scheint mir ganz empfehlenswert.

Haslacher: Ich habe auch den Vorschlag der Gesellschaft in der Weise aufgefasst, dass nicht etwa Geheimnisse, oder geheime Verfahren ausgespürt werden sollen, ich glaube vielmehr, dass der Vorstand und die Herren Antragsteller von der Ansicht ausgingen, dass die Amerikaner in Bezug auf mechanische Hilfsmittel und dergleichen ausserordentlich praktische Leute sind, und dass wir nach dieser Richtung ausserordentlich viel von diesen lernen können, dass wir also in diesem Sinne einen Abgesandten schicken werden, dass dieser sich orientieren wird, über die Art der Stromgewinnung, über die Art der Einrichtung des elektrischen Betriebes, der Organisation, der Zirkulation, der Flüssigkeiten u. s. w. was ihm auch keine Fabrik wohl vorenthalten wird, und dass er dann auch sehr Erspriessliches leisten und gute Resultate mit nach Hause bringen wird. In diesem Sinne hatte ich den Vorschlag der Herren Antragsteller aufgefasst und glaube, dass wir in diesem Sinne wohl auch einen solchen Sachverständigen schicken können.



Dr. Correns: Ich schliesse mich den Ausführungen des Herrn Dr. Hammerschmidt an. Ich glaube nicht, dass es einen Zweck hat, Jemanden dort hinzuschicken, denn das ganze Arbeitsfeld, das man in Amerika bearbeitet, bezieht sich eigentlich nur auf Carbid, Kupfer, Nickel u. s. w. Es handelt sich doch eigentlich nur um die Apparatur, die man dort sehen müsste, aber die Apparatur, die die Leute nach langjährigen Mühen herausgefunden haben, werden die Amerikaner, soviel ich glaube, ich war auch längere Zeit in Amerika, nie einem Fremden zeigen, der noch dazu geschickt ist, sie dann in einem grossen Berichte in Deutschland zu veröffentlichen; ich halte es für vollständig überflüssig, Jemand dorthin zu schicken. Was grosse Anlagen anbelangt, so erfahren wir deren Einzelheiten ja vollständig aus den verschiedenen Berichten, die stets über grosse elektrotechnische Anlagen in den Fachzeitschriften erscheinen, über elektrochemische Anlagen werden wir nur sehr wenig speziell elektrolytisches erfahren.

Vorsitzender: Es ist Ihnen schon durch Herrn Dr. Haslacher bestätigt worden, dass kein Gedanke vorlag, irgend wie in die Geheimnisse einzudringen, oder etwas zu erfahren zu suchen, auf einem Weg der nicht richtig wäre, sondern es ist, wie der Herr Prof. Ostwald ausführlich auseinandergesetzt hat, auch fernerhin die Ansicht des Vorstandes gewesen, dass wir nur teilweise Mitteilung erhalten haben bis jetzt über die Entwicklung der elektrochemischen Industrie in anderen Ländern, sowie auch über die Anwendung der Elektrochemie im Speziellen, und dass es ausserordentlich wünschenswert sein würde, einen zusammenhängenden, klaren, möglichst eingehenden Bericht über diese Entwicklung in Amerika in Händen zu haben. Der Vorstand hat sich wie gesagt, mit dieser Frage eingehend beschäftigt, und ist einstimmig zu dem Ergebnis gekommen, Ihnen die Annahme dieses Vorschlags zu unterbreiten. Der Vorstand hat das pro und contra, sowie auch die Bedenken, die schon erhoben worden sind, in seinen Beratungen genau so erwogen und ist doch zu dem Schlussergebnis gekommen: Es ist jedenfalls wünschenswert noch weitergehende Informationen über die Verhältnisse dieses Landes sich zu verschaffen.

Kommerzienrat Holtz: Ich kann den Vorschlag des Vorstandes nur mit grosser Freude begrüssen, einen Sachverständigen nach Amerika zur Prüfung der dortigen Verhältnisse abgehen zu lassen. Vor Jahrzehnten lag in der chemischen Industrie die Sache genau ebenso, wie jetzt in der elektrochemischen. Wir wussten in Deutschland, dass die Amerikaner in der Darstellung besonders feiner, chemischer Präparate nicht auf der Höhe sind, wie wir bereits waren. Dessenungeachtet sind wir nach Amerika gegangen und haben den Stand der Dinge in Augenschein genommen, und so viel wie möglich versucht, auch in die Fabriken hineinzukommen. Vor allen Dingen ist ja der Umstand, dass die gesamte amerikanische Industrie durch ungeheuer hohe Zölle geschützt ist gegen das Ausland insofern günstig, dass es dem Abgesandten immerhin gelingen wird, recht viel zu sehen, die Hauptsache aber, selbst wenn die Fabrikation dort der unsrigen gegenüber minderwertig sein sollte, ist, dass die elektrochemische Gesellschaft bezw. ihre Mitglieder genau über einzelne Dinge unterrichtet bleiben und ihr genaues Augenmerk darauf gerichtet werde, ob die amerikanische Industrie nicht im Laufe der Zeit sich doch zu derselben Höhe aufschwingen wird, wie die deutsche Elektrochemie es gethan hat, und schon aus diesem Grunde halte ich dafür, dass ich den Vorschlag meines Teils begrüssen kann.

Dr. Hammerschmidt: Ich möchte nochmals auseinanderhalten: Wenn wir einen Elektrochemiker entsenden, der die Prozesse studieren soll, so kann er es nur dadurch thun, dass er in die Fabriken geht, die Apparate sieht, die Zirkulation, wie Herr Haslacher sagte, u. s. w., d. h. das Verfahren, das ausgeübt wird, genau studiert; das wird aber dem betreffenden Herrn nicht gelingen. Sollten wir noch den zweiten Teil ausführen, die Dynamomaschienen zu studieren, welche Art der Krafterzeugung man dort hat u. s. w., so muss ich dem entgegenhalten, dass der Elektrochemiker, nicht der berufene Fachmann hierfür ist, das ist der Elektrotechniker. Über diese Sachen werden wir ausserordentlich gut von Amerika aus orientiert, wir werden auch über die Prozesse von Amerika aus besser orientiert, als wir das von Deutschland machen können. Ich möchte nur erinnern an die ausführliche Beschreibung der Kupferraffination und des betreffenden Verfahrens, eine derartige Beschreibung haben Sie in Deutschland überhaupt nicht. Wir könnten einen Elektrochemiker allenfalls in Deutschland herumschicken, der in Deutschand berichten soll, was in dieser Sache ge-



schieht. Da würde man etwas lernen, aber nicht, wenn man nach Amerika geht. In Frankreich wird auch weit mehr gemacht. Auch in der Schweiz, in Schweden; wie sie es aber machen, erzählen sie uns dort auch nicht. Die Elektrochemie ist in Frankreich nicht so schlecht daran, jedenfalls gerade soweit wie in Amerika, nur dass man in Amerika in einem Teile, in der Elektrolyse, auf feuerflüssigem Wege an Stelle der anderen, hervorragende Erfolge erzielt hat. Es liegt dies zum Teil an der ganzen Art und Weise, wie die Amerikaner ihre Arbeit anfassen, sonst wären diese Erfolge nicht zu verzeichnen. Ich kann nur nochmals sagen: Ich kann nicht einsehen, dass wir durch Entsendung eines Sachverständigen bedeutende Vorteile erreichen können, und deshalb wäre ich eher dafür, die Sache fallen zu lassen.

Vorsitzender: Ich darf die Herren bitten, sich möglichst kurz zu fassen, es ist Schluss der Debatte beantragt. Zum Wort haben sich gemeldet die Herren Dr. Borchers und Dr. Goldschmidt, ich muss Sie fragen, ob die Versammlung einverstanden ist mit dem Schluss der Debatte (Einverständnis).

Es ist dies der Fall, der Antrag ist angenommen. Schluss ist herbeigeführt und wir kommen zur Abstimmung.

Ich bitte diejenigen Herren, die Hand zu erheben, die für den sehr reiflich durchdachten Antrag des Vorstandes sind (Geschieht).

Dies ist zweifelhaft, ich bitte um die Gegenprobe (Geschieht).

Dies ist die Minderheit, der Antrag ist angenommen.

Wir fügen hier eine Mitteilung des Herrn Direktor Dr. Rathenau an, der ursprünglich den Antrag, einen Sachverständigen nach Nordamerika zu entsenden, begründen sollte, aber verhindert war, am zweiten Sitzungstage zu erscheinen.

Aus der Entwicklung der Elektrotechnik ist es bekannt, welchen Einfluss das Ausland und vor allem die Vereinigten Staaten in der ersten Zeit auf die junge Industrie in Deutschland ausgeübt haben. Der Einfluss erreichte seinen Höhepunkt zur Zeit der Einführung des Glühlichts und der Städtebeleuchtungen und dauerte an bis zur beginnenden Entwickelung der elektrischen Strassenbahnen zu Anfang der neunziger Jahre. Mit der Entwickelung der Kraftübertragung, insbesondere auf grosse Entfernungen, begann man in Deutschland eigene Wege einzuschlagen, und man darf sagen, dass die Einwirkung Amerika's, die vom Zeitpunkt der Frankfurter elektrischen Ausstellung zurückzugehen begann, im Augenblick einen minimalen, vielleicht negativen Wert besitzt. Die Ursache, weshalb die Fortschritte in Amerika in der ersten Zeit so rapide waren, liegt darin, dass dort für technische Experimente im grössten Massstabe, mögen sie gewagt, ja selbst unwahrscheinlich erscheinen, stets die erforderlichen Kapitalien aufzubringen sind, während man in Deutschland eine vom ökonomischen Standpunkt gewiss berechtigte Vorsicht darin zeigt, einen Versuch in grösserem Massstabe erst dann vorzunehmen, wenn Ermittelungen kleineren Umfangs die Sicherheit des Gelingens zu hoher Wahrscheinlichkeit gebracht haben. Die amerikanische Methode, die kostspieliger und riskierter ist, hat unter Umständen den Vorteil, überraschende Resultate unerwartet schnell zu liefern, sie ist daher beim Entstehen eines neuen Industriezweiges, wie z. B. der Elektrotechnik, ungewöhnlich erfolgreich.

Die Elektrochemie, deren theoretische Grundlagen sich wesentlich auf deutschen Forschungen aufbauen, ist auch in industrieller Beziehung in Deutschland früher in eine führende Position gelangt, als in Nordamerika, und es darf der Hoffnung Raum gegeben werden, dass diese Gestaltung für die nächste Zeit unverändert bleiben wird. Indessen wäre es ungerechtfertigt zu verkennen, dass durch den Aufschwung der Niagara-Industrie für Nordamerika eine ungewöhnliche Anregung zur Entfaltung elektrochemischer Thätigkeit entstanden ist; schon jetzt beträgt die Kraftabgabe der Cataract Construction Co. über 25000 Pferde, und dieser Betrag wird demnächst auf 50000 Pferde erhöht. Der weitaus grösste Teil der Energiemengen dient elektrochemischen Zwecken, und es sind fast alle bekannten industriellen Verfahren in der langen Reihe von Fabriken, welche sich am Ufer des Hudson hinzieht, vertreten. Zwei dieser Verfahren, von denen das eine unbestritten amerikanischen Ursprungs, das andere in Amerika zuerst auf industriellen Massstab gebracht ist, haben in Europa grosses Aufsehen erregt und teilweise bedeutende Perspektiven eröffnet: die Darstellung von Carborund und Calcium-Carbid.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die Anregung, welche aus diesen Erfolgen im Verein mit der gross angelegten Thätigkeit der Niagarawerke die



Elektrochemie in Amerika bekannt und aktuell gemacht haben, in kurzem zu weiteren Neuerungen führen wird.

Trotz der regen Entwickelung, welche die technische Anwendung der Elektrochemie in Deutschland in den letzten Jahren gefunden hat, ist nicht zu verkennen, dass grosse neue Anwendungen nur in geringer Zahl entstanden sind, und wenn auch die bestehenden fürs erste eine stattliche Zahl repräsentieren, so wäre es im Interesse der Popularität der Elektrochemie und des Vertrauens, das man ihr entgegenbringt — wie sich dieses auf der Münchener Jahresversammlung in so überzeugender Weise versinnlicht hat — wünschenswert, wenn ein kontinuierliches Studium dessen, was das Ausland leistet, mit der einheimischen Thätigkeit Hand in Hand gehen könnte.

Dass die Informationen der Zeitschriften und Patentlisten keine deutliche und noch weniger eine rechtzeitige Vorstellung des wirklichen Ganges der Technik zu geben vermögen, haben die Anfänge der Carbidfabrikation gezeigt, die lange Zeit industriell betrieben wurde, ohne dass andere Mitteilungen, als unvollständige und wenig empfehlende technische Notizen zu uns herübergedrungen wären. Das einzige wirkliche Mittel authentischer Berichterstattung ist die persönliche Ermittelung an Ort und Stelle. Es würde über den Rahmen der Thätigkeit unserer Gesellschaft hinausgehen, die sich wissenschaftliche und technische Aufgaben in gleichem Masse gestellt hat, und es würde auch die disponiblen Mittel weit überschreiten, wenn eine dauernde Berichterstattung im Auslande durch eigene Delegirte eingeführt werden sollte; indessen wäre man schon einen guten Schritt dem Ziele näher gerückt, wenn von Zeit zu Zeit die Entsendung eines Fachmanns nach den Hauptentwickelungsstätten ermöglicht werden könnte. In diesem Sinne erschien ein Vorschlag des Herrn Arthur Wilke dem Vorstand der Elektrochemischen Gesellschaft sehr beachteaswert, welcher dahin ging, unter finanzieller Mitwirkung der Industrie einen Delegierten zunächst auf einige Monate nach Amerika zu entsenden und die Ergebnisse seiner Berichterstattung in der elektrochemischen Zeitschrift zu veröffentlichen. Um dieser Entsendung besonderen Nachdruck und Wirksamkeit zu verleihen, war in Aussicht genommen, dem Reichskanzler ein Gesuch zu unterbreiten, welches dahingehen sollte, dass die Persönlichkeit des Delegierten vom Reiche bestimmt und die Mission durch amtlichen Charakter sanktioniert werden möchte.

Es kann niemals in der Absicht liegen, die Einzelheiten der Fabrikationsmethoden der Amerikaner in dem Masse kennen zu lernen, dass dadurch eine ungerechtfertigte Förderung der deutschen Werke auf Kosten der überseeischen erreicht würde, wie überhaupt der Zweck der Entsendung auf geschäftlichem Gebiet nicht gefunden werden darf. Die Thätigkeit des Delegierten muss eine weitere sein; sie muss uns belehren über die Ziele und Wege der amerikanischen elektrochemischen Industrie im allgemeinen, über die Arbeitsbedingungen und lokalen Verhältnisse der Produktionsstätten, über die Produkte, die in das Bereich der elektrochemischen Bearbeitung gezogen werden können, über die Stellung der Elektrochemie im Verhältnis zu der chemischen Industrie überhaupt und zu anderen verwandten Industrieen, über die Arbeitsteilung, welche auf Grund örtlicher Verhältnisse sich zwischen der amerikanischen und der europäischen Elektrochemie wird herstellen müssen, endlich über die Aussichten, die Misserfolge und Erfolge dieser gesamten Technik. Es ist als eine erfreuliche Förderung zu begrüssen, dass die Münchener Hauptversammlung durch Beschluss vom 23. Juni sich den Wilke'schen Vorschlag zu eigen gemacht hat. Es wäre lebhaft zu wünschen, dass die Reichsregierung den hier ausgesprochenen Zielen ihre Zustimmung erteilt und denselben durch Erfüllung unserer Bitte ihr Unterstützung gewährt.

Vorsitzender: Wir gehen nun über zum nächsten Punkt unserer Tagesordnung, Wahl des Ortes der nächsten Generalversammlung.

Es ist bereits üblich gewesen, dass Sie Ihrem Vorstande es anheimgeben, die Wahl vorzunehmen und den Ort zu bestimmen. Es ist in Aussicht genommen Leipzig, wo das neue elektrochemische Institut fertig geworden ist und Herr Prof. Ostwald uns ja besonders gerne diese Anstalt eingehend zeigen wird.

Wir möchten nun auch bezüglich der Zeit der Generalversammlung um die Erlaubnis bitten, von der bisherigen Übung, dass im Mai oder anfangs Juni die Versammlung gehalten wird, abzuweichen, und dass dem Vorstand anheimgegeben wird, dass, eventuell kurz nach Ostern im April schon die Versammlung stattfindet. Wir haben gefunden, dass wenn wir zu weit in das Sommersemester die Versammlung verlegen, eine Reihe von Herren, besonders gelehrter Herren, Professoren, die gerne sich

beteiligen würden, nicht in der Lage sind, dies zu thun, im Hinblick auf die Kürze des Sommersemesters. Halten wir die Versammlung kurz nach Pfingsten, so findet da eine solche Anzahl von Versammlungen statt, dass auch hier die Abhaltungen sehr gross sind. Wir würden daher versuchen, die Versammlung kurz nach Ostern vor Beginn des Sommersemesters zu halten. Dies würde sich wohl als das richtigste erweisen; es würde aber für die Dauer eine Statutenabänderung nötig sein; wir würden Ihnen diesen Vorschlag dann unterbreiten.

Sind die Herren damit einverstanden, dass für das nächste Jahr die Zeit der Generalversammlung auf die Zeit kurz nach Ostern, eventuell auf den Monat April verlegt wird? (Einverständnis.)

Es erhebt sich kein Widerspruch, der Vorschlag ist angenommen.

M. H.! Hiermit ist der offiziell geschäftliche Teil erledigt. Ich möchte nun noch den von Herrn Dr. Wagner unterbreiteten Zusatz zu der Frage der Ortsgruppen (s. S. 36) mitteilen:

„Die Ortsgruppen geben über jede Sitzung einen kurzen Bericht in die Vereinsnachrichten; diese Mitteilungen sind binnen 14 Tagen der Geschäftsstelle einzusenden.“

Es deckt das ja den angenommenen Antrag und ich konstatiere, dass Sie damit einverstanden sind.

Vorsitzender Prof. Ostwald: Wir treten nunmehr in die wissenschaftliche Tagesordnung ein und zwar in der festgesetzten Reihenfolge. Ich bitte demgemäss Herrn Dr. Borchers uns seinen Vortrag zu halten

ÜBER EIN KOHLENGAS-ELEMENT.

M. H.! Diejenigen unter Ihnen, welche besonders seit dem anregenden Vortrage unsres verehrten Herrn ersten Vorsitzenden auf dem 1894er Verbandstage deutscher Elektrotechniker der interessanten Frage „Elektricität direkt aus Kohle“ näher getreten sind, werden sich vielleicht auch meiner Mitteilungen gelegentlich der ersten Jahresversammlung unsrer Gesellschaft erinnern. Ich schlug damals vor, eine Kupferchlorürlösung auf der einen Seite als Lösungsmittel für Kohlenoxyd und andere aus Kohlen erhältliche Gase, auf der andren Seite als Lösungsmittel für den Luftsauerstoff zu verwenden, somit also unter Benutzung geeigneter Elektroden ein Element aus Kohlenoxyd, Kupferchlorür, Sauerstoff zu konstruieren. Als Elektrodenmaterial hatte ich auf der Kohlenoxydseite des Elementes Kupfer, auf der Luftseite Kohle gewählt; und zwar das Kupfer aus dem Grunde, um wenn möglich aus diesem Metalle den ganzen Flüssigkeitsbehälter herzustellen, diesen dann als eine der Elektroden zu benutzen, und damit die Einrichtung eines eventuell brauchbaren Elementes wesentlich zu vereinfachen.

Der Apparat, mit welchem ich die ersten Versuche ausführte, hatte, wie Ihnen erinnerlich sein wird, ursprünglich folgende Form (Fig. 5): Ein Glasbehälter war durch zwei nicht ganz bis auf den Boden desselben reichende Glasplatten in drei, unten frei kommunizierende Zellen geschieden. Die äusseren Zellen enthielten je ein Kupferrohr zum Einleiten des Gases, während in die Mittelzelle ein Kohlecylinder zur Aufnahme der Luft eingehängt war. — Später hat, wie ich dies auch schon in meinem

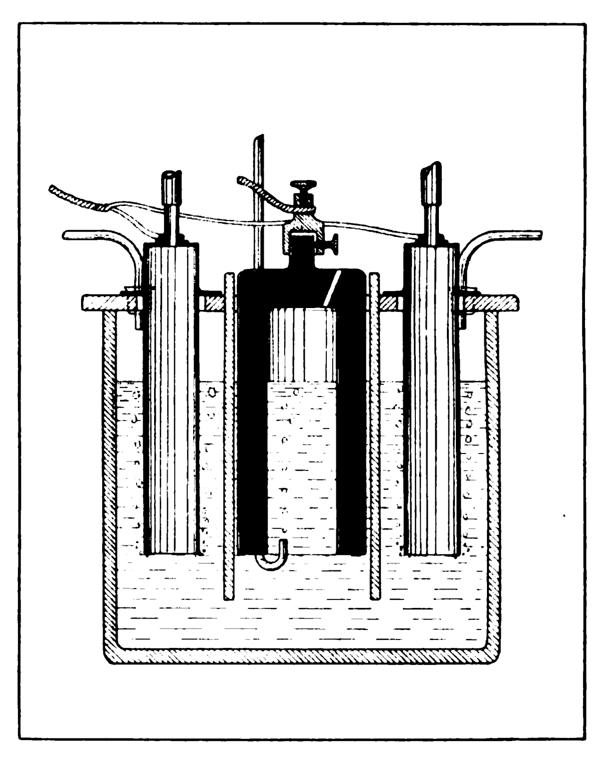


Fig. 5.

ersten Berichte (vergl. Bericht über die erste Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft, Verlag von W. Knapp, Halle a. S., 1894)



andeutete, der Apparat folgende Veränderung erfahren (Fig. 6).

Die beiden Kupferrohre wurden abgeschnitten durch fein gelochte Kupferbleche hindurch gesteckt, und umgebördelt, so dass die Kupferbleche und darauf gelegte Kupfergranalien von den Rohren getragen wurden. Der Zweck dieser Änderung war die Vergrössernng der Berührungsfläche zwischen Gas, Elektrode und Lösungsmittel.

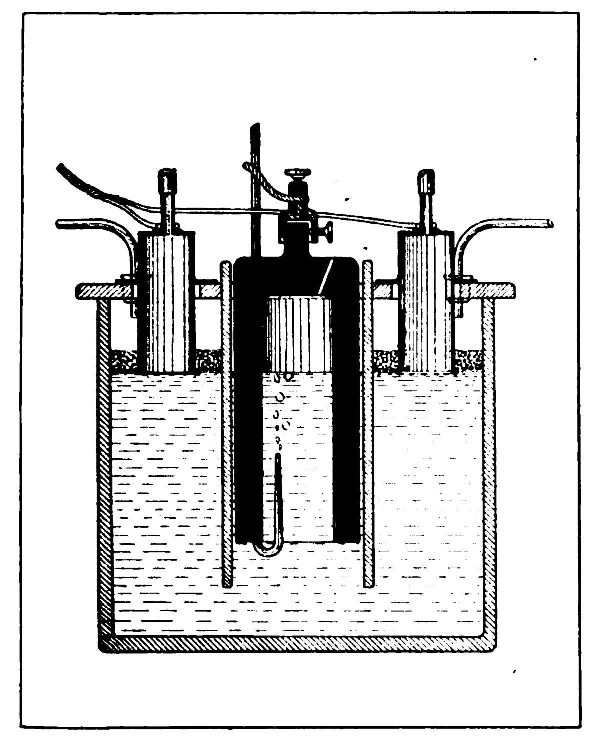


Fig. 6.

Auf Grund der mit diesen Apparaten ausgeführten Versuche, brachte ich dann aus Kupfer anzufertigende Flüssigkeitsbehälter in Vorschlag (S. 27, Fig. 2 bis 5 des eben genannten Berichtes), welche die Kupferchlorür-Kohlenoxydlösung aufnehmen sollten, während durch eingehängte, poröse mit Kupferchlorür oder gleich von vornherein mit Kupferchloridlösungen gefüllte Thonzellen Luft einzuführen war.

Verzeihen Sie, m. H., dass ich diese ja längst bekannten Punkte noch einmal berühre. Es scheint mir aber nicht ganz unwichtig, auf den Unterschied der in meiner damaligen Mitteilung erwähnten Apparate hinzuweisen.

In den zuerst beschriebenen Apparaten hatten wir wegen Verwendung der zwei undurchlässigen Glasscheidewände, welche in Rippengläser eingehängt und an den Kohlenoxyd-Zellenseiten noch mit Paraffin an den Rändern abgedichtet waren, drei nur unten zusammenstossende, sonst aber isolierte Flüssigkeitssäulen, an deren Enden, wie ich es durch das Schema in Fig. 7 auszudrücken versucht habe, die wirksamen Substanzen eingeführt wurden. Ganz abgesehen von sonstigen Schwächen, welche den Apparaten dieses Prinzipes noch anhaften mochten, war aber doch die Grundbedingung für die Konstruktion galvanischer Elemente in ihnen erfüllt: **nämlich die räumliche Trennung der elektrochemisch unter einander in Wirksamkeit zu bringenden Stoffe.**

Und dieses waren die Apparate, mit denen ich die damals mitgeteilten Ergebnisse erzielt habe.

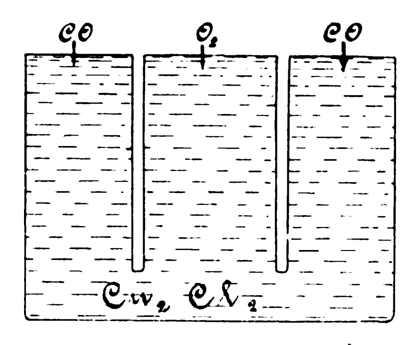


Fig. 7.

Alle diejenigen, welche meine Versuche wiederholten und eingehend genug über ihre Arbeiten berichtet haben, so dass man die von ihnen gewählten Versuchsbedingungen erkennen konnte, haben mit Apparaten gearbeitet, in welchen sie das Kupferchlorür-Kohlenoxyd auf der einen Seite von dem durch den Luftsauerstoff auf der andren Seite entstehenden Kupferchloride durch poröse Thonzellen getrennt zu halten suchten.

Auch ich hatte solche Apparate vorgeschlagen; aber noch bevor ich Zeit fand, dieselben in Gebrauch zu nehmen, war durch Versuche im Laboratorium des Herrn Professor Häussermann der Beweis erbracht worden, dass auch mit den besten der bekannten Diaphragmen eine ausreichende Scheidung der die gewünschte Reaktion bedingenden Umsetzungsprodukte des Elektrolyten nicht aufrecht zu erhalten war. Die als vermeintliche Verbesserungen meiner ersten Zellen von mir vorgeschlagenen Apparate erfüllten also nicht die Bedingung der räumlichen Trennung der elektrochemischen Reaktionen; sie waren deshalb zu verwerfen.

Als ich dann, lange Zeit durch andere dringendere Arbeiten verhindert, endlich dazu kam, die Versuche wieder aufzunehmen, griff ich wieder auf meine ersten Apparate zurück.

Inzwischen war mir der Vorwurf gemacht worden, **der elektrische Strom meines Elements rühre nicht von einer Oxydation des Kohlenoxydes, sondern von in Lösung gehendem Kupfer her.**

Dagegen behaupte ich noch heute, dass der elektrische Strom meines Elementes von der Oxydation des Kohlenoxydes und anderer in Generatorgasen, Leuchtgas u. dergl. enthaltenen Kohlengase herrührt. Und ich hoffe, m. H., Ihnen den Beweis meiner Behauptung sofort liefern zu können.

Gestatten Sie mir nur, m. H., ganz kurz auf die Metamorphosen meines alten Apparates einzugehen, der selbstverständlich der Verbesserung bedurfte, wenn er praktisch verwendbar werden sollte.

Um allen Zweifeln vorzubeugen, stellte ich mich bei Wiederaufnahme der Arbeiten im Stillen auf die Seite meiner damaligen Opponenten. Hatte einer derselben wirklich mit einem Apparate der zuerst beschriebenen Form gearbeitet, und es konnte überhaupt der Fall eintreten, dass sich dauernd oder zeitweilig Kupfer löste, so war die nächstliegende Erklärung die, dass in dem Apparate gegenüber der Kohlenoxydabsorption und Oxydation an der einen Seite die Sauerstoffabsorption und Kupferchloridbildung an der andren Seite nicht mit hinreichender Sicherheit geregelt werden konnte. Es musste sich also in erster Linie darum handeln, die Aufnahme von Kohlenoxyd auf der einen, und von Sauerstoff auf der andren Seite möglichst unter Kontrole zu bekommen; und zwar glaubte ich, zunächst für eine Beschleunigung der Kohlenoxydabsorption sorgen zu müssen. Ich suchte dies durch Konstruktion beweglicher oder feststehender Elektroden zu erreichen, deren Flächen in stetem Wechsel mit dem zu lösenden Gase und dem Lösungsmittel in Berührung gebracht wurden.

Beispiele solcher Apparate sehen Sie in den Fig. 8, 9, 10 u. 11. Die hier verwandten Drehkörper sind dieselben wie die der Gasuhren; sie wurden durch das Gas selbst betrieben. Fig. 10 u. 11 stellen thatsächlich eine des Zählwerkes beraubte Gasuhr dar, welche mit einem zur Aufnahme der Kathode bestimmten kommunizierenden Behälter versehen war.

Die in den Fig. 12, 13, 14 u. 15 abgebildeten Elektroden waren feststehend angeordnet.

In den Apparaten 12, 13 u. 14 arbeiteten die aus drei Metallschalen gebildeten Glocken als Gasheber, indem sie sich abwechselnd mit Gas und Flüssigkeit füllten.

Ganz besonders möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auch auf die Elektroden in Fig. 15 lenken; sie sind nach dem Prinzip der in meiner Elektrometallurgie beschriebenen Laugenzirkulation der Gebr. Borchers in Goslar konstruiert; einfache Platinrohre, oben und unten offen, etwa in der Mitte mit mehreren Öffnungen versehen und an Drähten so aufgehängt, dass sie etwa bis zur Mitte

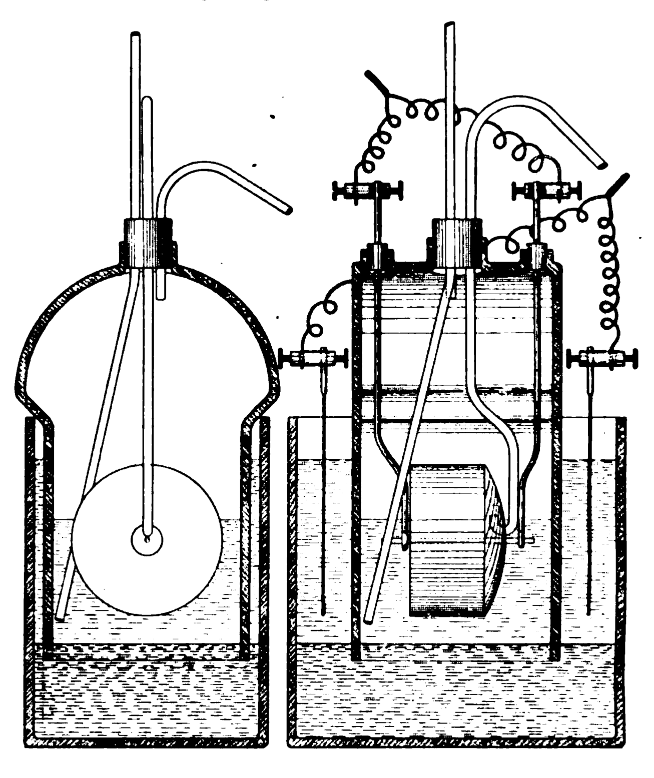


Fig. 8. Fig. 9.

in die Flüssigkeit eintauchen. Bläst man durch ein spitz ausgezogenes Glasrohr Gase in ganz feinem Strahle in die Flüssigkeit ein, so dass die in dem Rohre stehende Flüssigkeitssäule mit kleinen Gasbläschen angefüllt ist, so wird das Volumgewicht der mit Gasbläschen durchsetzten Flüssigkeitssäule geringer, als das der übrigen Lösung. Erstere steigt also in dem Rohre, fliesst durch die Öffnungen über während unten fortwährend frische Lösung nachdringt.

Alle diese Vorrichtungen verursachten ein elebhafte Bewegung des Elektrolyten: für die Gasabsorption sehr günstig, leider aber auch günstig für die höchst unerwünschte Vermischung der an den verschiedenen



Elektroden sich bildenden Lösungsprodukte. Es waren nun thatsächlich zwei direkt sich entgegenstehende Bedingungen in einem Apparate zu erfüllen. Die Beschleunigung der Gasabsorption forderte gebieterisch eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten; die nicht minder wichtige räumliche Trennung der wirksamen Bestandteile der Lösung forderte möglichste Ruhe der Flüssigkeitskörper.

Gelatineschicht durch Quecksilber, indem sich dadurch folgende Möglichkeiten eröffneten:

1. Brachte man in beide Zellen Metallsalzlösungen, und leitete unter eine Glocke Kohlenoxyd, Wasserstoff und dergleichen Gase, welche bekanntlich im Stande sind, manche Metalle aus ihren Lösungen zu fällen, so würde man dadurch in den Stand gesetzt werden, das ausfallende Metall

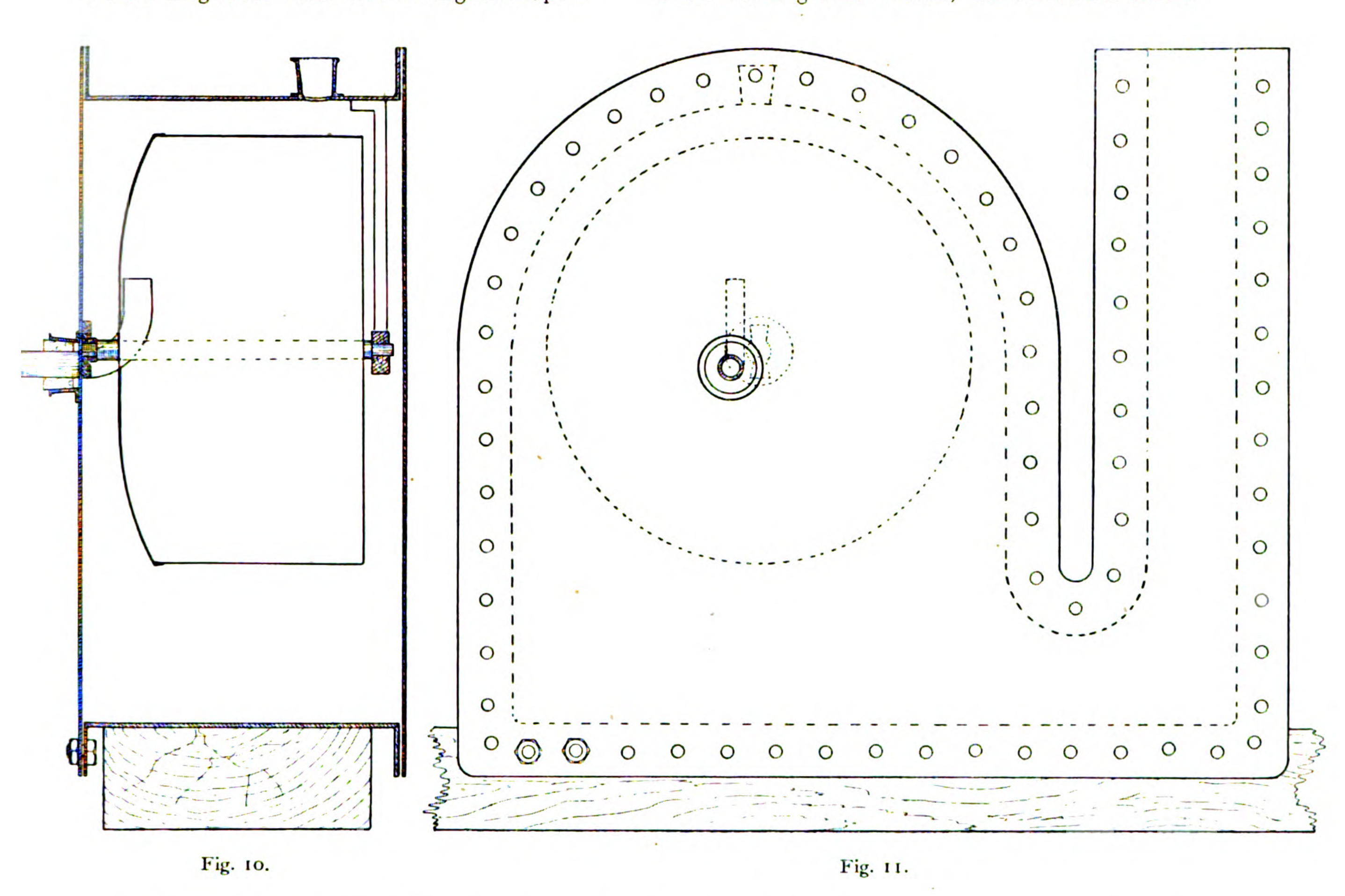


Fig. 10. Fig. 11.

Ich hoffte beide Bedingungen dadurch zu erfüllen, dass ich beide Flüssigkeiten durch einen gelatinierten Elektrolyten, z. B. Wasserglas mit Salzsäure, trennte. Sie sehen das in den Fig. 8, 9, 12, 13 und 10 angedeutet. Die Glocken, unter denen die Elektroden angeordnet sind, tauchen in den gelatinierten Elektrolyten ein, und waren ja damit die beiden scheinbar unvereinbaren Forderungen erfüllt. Aber der innere Widerstand der Apparate war auch ein derartiger geworden, dass ich wohl darauf verzichten darf, die Messresultate hier wiederzugeben.

Ich ersetzte nun, angeregt durch die günstigen Erfahrungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit Quecksilber als Zwischenelektrode, die

durch das Quecksilber hindurch in die äusseren Zellen überzuführen und hier niederzuschlagen. Selbst, wenn man in einigen Fällen noch eine geringe elektromotorische Kraft hätte aufwenden müssen, so liess sich hierauf unter Umständen eine Methode der Fällung und Scheidung von Metallen aus ihren Lösungen stützen.

2. Hielte man dagegen in der Kathodenzelle eine schwache Säurelösung und führte hier Luft oder Chlor ein, so konnte man einen Uebergang von Metall aus der Anodenzelle durch das Quecksilber in die Kathodenzelle unter Stromerzeugung erwarten.

Beide Versuchsrichtungen ergaben aber praktisch

so kärgliche Resultate, dass ich auch in diesem Falle nicht näher auf Einzelheiten einzugehen brauche. Ich bemerke nur, dass ich speziell die letzteren Versuche auch mit Rücksicht darauf unternahm, die bei der elektrolytischen Alkali- und Chlorgewinnung auftretenden und über kurz oder lang lästig werdenden Mengen von Wasserstoff und Chlor unter Rückgewinnung eines Teiles der für die Alkaligewinnung aufgewandten elektrischen Energie, auf Salzsäure zu verarbeiten. Dazu war besonders der Apparat in Fig. 14 bestimmt gewesen. In der linken Glasglocke befand sich eine Metallsalzlösung, auf der

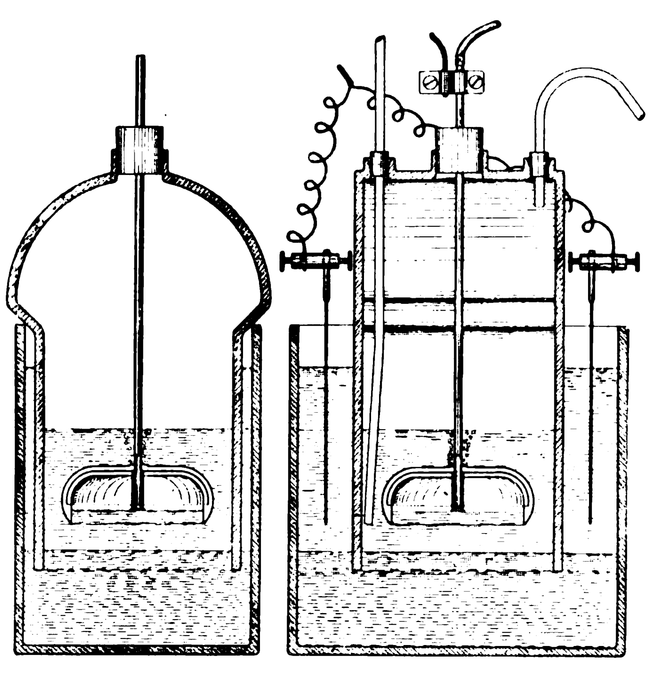


Fig. 12. Fig. 13.

unten abschliessenden Quecksilberschicht schwimmend. Durch die Gasheberelektrode wurde Wasserstoff geleitet. Unter der rechten Glasglocke hing eine Kohle-Elektrode in mit einigen Tropfen angesäuertem Wasser. Hier wurde Chlor eingeleitet. In dem Anodenraume (links) sollte sich unter Zerlegung des betreffenden Metallsalzes Säure bilden, während sich in dem Kathodenraume (rechts) das betreffende Salz stets wieder zurückbilden musste, wenn das Metall aus dem Anodenraume durch das Quecksilber hierher wanderte. Wie gesagt, es blieb das Resultat so weit hinter meinen Erwartungen zurück, dass dieser Apparat zunächst auf sich beruhen bleiben mag, ohne dass ich das Prinzip desselben damit als unrichtig bezeichnen wollte.

Benutzte ich in den durch Fig. 8, 9, 12 u. 13 dargestellten Apparaten Kohlenoxyd, bezw. Leuchtgas, indem ich als Elektrolyten hier Kupferchlorür hielt, während in den Aussenzellen Blei- oder Mangansuperoxyd-Elektroden in verdünnter Schwefel-

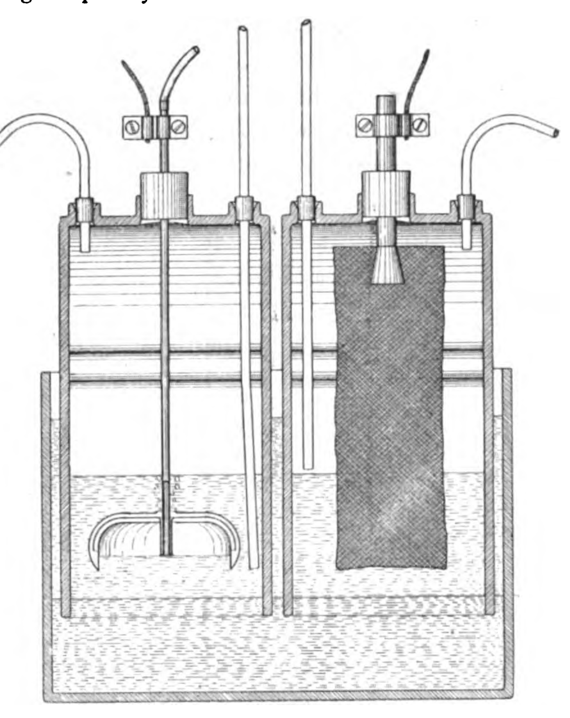


Fig. 14.

Fig. 15.

säure gehalten wurden, so liessen sich grössere elektromotorische Kräfte etwa 0,5 Volt nachweisen.

Und hier gestatten Sie mir, m. H., einen Fall besonders hervorzuheben. Ich hatte unter der Glasglocke (Fig. 8, 9, 12, 13) ammoniakalische Kupfer-

chlorürlösung gebracht und fing an Leuchtgas einzuleiten, ohne zunächst die Elektroden in das äussere Gefäss einzuhängen. Das ganze Glockeninnere und was darunter war, bedeckte sich in kurzer Zeit mit metallischem Kupfer. Sobald ich aber die äusseren Superoxydelektroden einhängte und zwischen beiden Kurzschluss herstellte, wurde die Glasglocke wieder klar, das Kupfer wanderte in das Quecksilber und durch dasselbe in die verdünnte Schwefelsäure.

Praktisch war mit dieser Kette noch nicht viel gewonnen, denn ammoniakalische Kupferchlorürlösung vielleicht unter grossen Ammoniakverlusten zu zerlegen, dafür einen schwachen Strom und eine Kupfersulfatlösung zurückzuerhalten, war kein erfreuliches Ergebnis; aber sie wies doch den endlich eingeschlagenen Weg zum Besseren.

Bleisuperoxydelektroden zu verwenden war ja nichts Neues mehr. Herr Dr. Coehn hatte solche für sein Kohleelement schon lange vorgeschlagen. Überdies musste ich nach kurzer Überlegung auch vollständig davon absehen, da uns solche Elektroden von elektrochemischen Processen abhängig machen würden, die sie uns gewissermassen als Nebenprodukte zu liefern hätten. Sie lassen sich, wenn das Bleisuperoxyd reduziert ist, durch den Luftsauerstoff auch nicht leicht wieder regenerieren. Sehr leicht regenerierbar dagegen ist das Mangansuperoxyd. M. H., Sie kennen gewiss das elegante Verfahren, durch welches sich Weldon um die Leblanc-Soda-Industrie ein grosses Verdienst erworben hat, die berühmte Braunsteinregeneration aus den bei der Chlorgewinnung fallenden Manganchlorürlaugen durch Kalk und Luft. Fällen Sie Manganchlorürlaugen mit einem Überschusse von gelöschtem Kalk und leiten bei mässiger Temperatur Luft durch diesen Schlamm, so geht das zuerst entstandene $Mn(HO)_2$ schnell in MnO_2 über. Und, m. H., damit haben wir ein Ionisierungsmittel für den Luftsauerstoff, wie es ausserdem nur wenige giebt.

Indem ich nun für die Lösung der Kohlengase Kupferchlorür beibehielt, ersetzte ich das in den Anodenzellen aus Kupferchlorür und Sauerstoff sich bildende Kupferchlorid durch sogenannten Weldonschlamm, Mangansuperoxyd in basischer Chlorcalciumlösung.

Jetzt war allerdings ein poröses Diaphragma zur Scheidung von Anoden- und Kathodenraum nötig, jetzt erfüllte es aber auch seinen Zweck. Der Sauerstoffüberträger war ein fester in einer Flüssigkeit verteilter Körper, und es war nun ein Leichtes, dafür zu sorgen, dass sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten im Diaphragma unlösliche aber ionendurchlässige Niederschläge bildeten, welche eine Vermischung der Reagentien verhinderten.

Lassen Sie mich, m. H., nun endlich zu dem Apparate übergehen, den ich für meine letzten Versuche benutzte. Sie sehen, er ist wieder sehr einfach geworden:

Ein eiserner oder bleierner Kasten K (Fig. 16 und 17) enthält den Weldonschlamm E^2, eine ein-

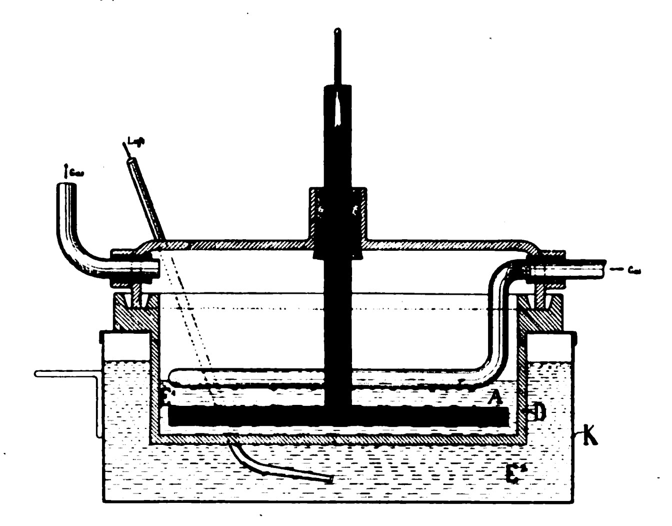


Fig. 16.

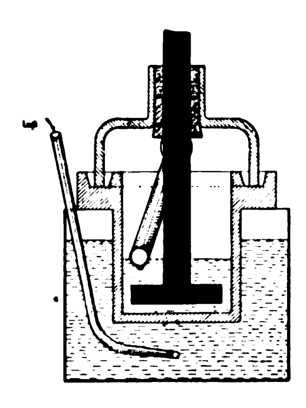


Fig. 17.

gehängte Thonzelle D enthält die Kupferchlorürlösung E^1. Hier bildet eine auf einen Kohlestab aufgesetzte Kohleplatte A die Elektrode. In den Anodenraum wird nach wie vor Kohlengas, in den Kathodenraum Luft eingeleitet. Letzteres kann man auch unterlassen. Man arbeitet in diesem Falle mit dem Elemente so lange es Strom liefert, hebt dann die Thonzelle heraus, und schickt nun unter mässiger Erwärmung einen kräftigen Luftstrom durch den mit etwas frischem Kalkbrei versetzten Schlamm,

bis er wieder regeneriert ist. Für diesen Punkt, betreffend die Weldon'sche Mangansuperoxyd-Regeneration, kann ich ganz auf Lunges Soda-Industrie, III. Aufl., Bd. 3, S. 287—319 verweisen.

Tabelle I enthält einige Messresultate mit diesem Elemente. Als Lösungen dienten in der Thonzelle: 80 gr Kupferchlorür, 100 gr Salmiak, 50 gr Schwefelsäure, mit Wasser auf 500 cc gebracht. Im Kathodenraume wurde hier, wie in den folgenden Fällen stets Weldonschlamm gehalten.

Tabelle I.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,610	0,0100
90	0,600	0,0100
80	0,600	0,0100
70	0,600	0,0100
60	0,600	0,0100
50	0,600	0,0150
40	0,590	0,0175
30	0,580	0,0200
20	0,580	0,0300
10	0,550	0,0600
5	0,500	0,1000
2,5	0,400	0,1900
1	0,225	0,3400
0,5	0,070	0,4200

Ich verweise nun zunächst auf die folgenden Tabellen: Messergebnisse, welche unter sonst gleichen Bedingungen mit Lösungen erhalten wurden, die kein so grosses Lösungsvermögen für Kohlenoxyd besassen, deren gelöster Bestandteil aber ganz wie Kupferchlorür höher oxydierbar war. Der Unterschied in den hier erzielten elektromotorischen Kräften gegen obige Resultate ist sehr auffallend. In allen den folgenden Fällen beschränke ich mich auf Angabe des Namens der gelösten Substanzen, indem ich vorausschicke, dass ihre Mengen stets der angegebenen Menge Kupferchlorür aequivalent waren unter Beibehaltung des ebenfalls genannten Flüssigkeitsvolumens und des Säurezusatzes.

Tabelle II gilt für Zinnchlorür ($SnCl_2$):

Tabelle II.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,400	kaum messbar
50	0,380	0,0100
25	0,365	0,0175
20	0,350	0,0200
10	0,320	0,0350
5	0,280	0,0600
2,5	0,180	0,0900
0,5	0,017	0,1700

Tabelle III: Manganchlorür ($MnCl_2$):

Tabelle III.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,175	kaum messbar
50	0,170	
30	0,160	
20	0,150	0,020
10	0,125	0,025
5	0,110	0,030
2,5	0,080	0,040
0,5	0,010	0,100

Tabelle IV: Mangansulfat ($MnSO_4$):

Tabelle IV.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,260	0,010
50	0,250	0,012
30	0,240	0,015
20	0,230	0,020
10	0,200	0,030
5	0,170	0,040
2,5	0,090	0,050
0,5	0,008	0,080

Tabelle V: Ferrosulfat ($FeSO_4$):

Tabelle V.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,080	sehr schwach
50	0,075	
25	0,070	
20	0,070	
10	0,050	
5	0,035	

Selbstverständlich habe ich nicht versäumt, in dem ersten Falle, wo ich Kupferchlorürlösungen anwandte, auch mit Elektroden Messungen anzustellen, zwischen deren Substanz als solcher jede Potentialdifferenz ausgeschlossen war. Indem ich z. B. den Weldonschlamm in eine Porzellanschale brachte und die mit Kupferchlorür Kohlenoxyd-Lösung versehene Thonzelle wie sonst üblich einhängte und einmal für beide Elektroden Platin, ein anderes Mal für beide Kohle benutzte, erhielt ich Resultate, die so wenig von denen in Tabelle I abwichen, dass ich sie nicht noch besonders aufzuführen brauche. Es ist also klar, dass keine der verwendeten Elektrodensubstanzen (*C, Pb, Fe*) an der Stromerzeugung beteiligt war.

Es liegt nun noch der Einwand sehr nahe, dass die erhaltenen Resultate auf das Konto des Neutrali-



sationsvorganges zwischen Kalk und Säure zu setzen seien, besonders wenn ich zugeben muss, dass die Aufrechterhaltung der Arbeitsfähigkeit des Elementes von der Aufrechterhaltung der Acidität des einen und der Basicität des anderen Zelleninhaltes abhängig ist. Ich brachte daher in die Thonzelle verdünnte Schwefelsäure, bezw. Salzsäure, in das äussere Gefäss (Porzellanschale) basische Chlorcalciumlösung, wie sie in dem Weldonschlamme vorhanden war, rührte auch noch Kalkmilch in die letztere Flüssigkeit ein. Beide Elektroden bestanden aus grossen Platinblechen. Sie sehen aus Tabelle VI, mit einem wie geringen Anteil ein etwaiger Neutralisationsstrom an den Wirkungen des ersten Versuches beteiligt zu sein scheint.

Genauere Untersuchungen, als ich sie mit meinen für solche Zwecke verhältnismässig rohen Hilfsmitteln anstellen konnte, werden noch besonders zur Klärung dieses Punktes im Laboratorium des Herrn Professor Nernst ausgeführt werden.

Tabelle VI:

Tabelle VI.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,0350	kaum messbar
50	0,0350	
20	0,0340	
10	0,0340	0,010
5	0,0325	0,015
3	0,0310	0,020
2,5	0,0300	0,030
1,5	0,0260	0,040
0,5	0,0070	0,060

Und nun wäre noch die wichtige Frage zu beantworten: Finden an der einen oder anderen Elektrode wirklich die erwarteten Oxydationen statt? Wandern Sauerstoff, oder vielmehr *HO*-Ionen zur Anode, oder welche anderen Vorgänge bilden die Grundlage dieses Elementes?

Füllen wir die Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure, die äussere Zelle, wie zuvor mit Mangansuperoxydschlamm, senken in die Thonzelle eine grosse Platinplatte ein und stellen Kurzschluss zwischen dieser und dem Blei- oder Eisenkasten her, so bedeckt sich die Platinplatte sofort mit Sauerstoffbläschen. Also es wurde der in die äussere Zelle eingeblasene Luftsauerstoff durch die Manganverbindungen in *HO*-Ionen übergeführt, die nach der Anode wanderten und dort in Wasser und Sauerstoff zerfielen. Wir können also nicht nur ohne Elektricitäts- oder Wärmeaufwand unter Vermittlung von Mangansuperoxyd aus Luft reinen Sauerstoff erhalten, sondern wir können aus diesem Vorgange sogar noch einen kleinen Energieüberschuss in Form von Elektricität entnehmen, wie Ihnen Tabelle VII zeigt.

Tabelle VII.

Äusserer Widerstand Ohm	E. M. K. Volt	Stromstärke Ampère
100	0,340	kaum messbar
50	0,300	0,010
20	0,280	0,015
10	0,250	0,025
5	0,210	0,040
2,5	0,160	0,080
1,5	0,130	0,100
0,5	0,125	0,170

Unter diesen Umständen dürfen wir doch wohl erwarten, dass wir in der Thonzelle kräftige Oxydationen ausführen können, und dass die so leicht oxydirbaren Bestandteile unserer gasförmigen Brennstoffe, wenn wir sie hier durch ein geeignetes Lösungsmittel verflüssigen, nicht nur keinen Widerstand leisten werden, sondern hier noch depolarisierend und somit die elektromotorische Kraft des Elementes erhöhend wirken. Wurde doch aus Jodkalium und aus Bromkalium, wenn ich sie der verdünnten Schwefelsäure bei diesen Versuchen zusetzte, sofort freies Jod oder Brom ausgeschieden. Um dann wieder zu den Kohlengasen zurückzukehren, so würde nun noch die Frage offen sein: Was entsteht denn aus Kohlenoxyd und den übrigen Bestandteilen derselben? — In der Erwartung, dass alles Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydirt würde, stellte ich endlich folgenden Apparat zusammen (Fig. 18):

Das Leuchtgas passierte zuerst einen mit frischem Ätznatron gefüllten Apparat *R*, dann die mit Barytwasser gefüllte Flasche *B*, welche anzeigen sollte, ob das Gas wirklich kohlensäurefrei war. Letzteres ging nun durch das Element und endlich wieder durch die mit Barytwasser gefüllten Flaschen *C* und *D*. Hier entstand zwar bald eine Trübung von Bariumcarbonat, aber die Menge desselben stand nicht im Entferntesten im Einklange mit derjenigen, welche man aus dem im Leuchtgase enthaltenen Kohlenoxyde erwarten durfte.

Aber trotz der geringen Kohlensäuremenge, die erhalten wurde, fand keine Oxydation des

Kupferchlorürs zu Kupferchlorid statt. Es mussten sich also noch andere Reaktionen abgespielt haben, von denen ja bei Verwendung eines so bunten Gemisches von Kohlenstoff, Wasserstoffverbindungen und freiem Wasserstoff, wie es im Leuchtgase vorliegt, kein Mangel ist. Und auch für das Kohlenoxyd gab es ja noch ein zweites Oxydationsprodukt, das ich früher ganz unbeachtet gelassen hatte: die Oxalsäure, die denn auch bald nachgewiesen wurde. Die Ermittlung dieser Säure und damit der Reaktion:

$$2\ CO + 2\ OH = H_2\ C_2\ O_4$$

klärte endlich die Ursache für die geringe Kohlensäurebildung und die geringe Stromausbeute auf, eröffnete aber gleichzeitig die Aussicht auf eine Ansuche unter den gegenwärtigen Verhältnissen ins Endlose verschleppen. Es freut mich daher, Ihnen mitteilen zu können, dass eine weitere Untersuchung dieses Elementes im Laboratorium des Herrn Prof. Nernst-Göttingen und im Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken eingeleitet worden ist.

Ich wiederhole auch dieses Mal, dass die bis jetzt erzielten Resultate noch immer nicht dazu geeignet sind das Element schon als ein für den Grossbetrieb, also für die Beseitigung unserer rauchenden Feuerungen geeignetes Werkzeug zu bezeichnen, ein kleiner Schritt vorwärts in dieser Richtung ist aber doch hoffentlich damit erreicht worden. Auf keinen Fall sind wir vor unüber-

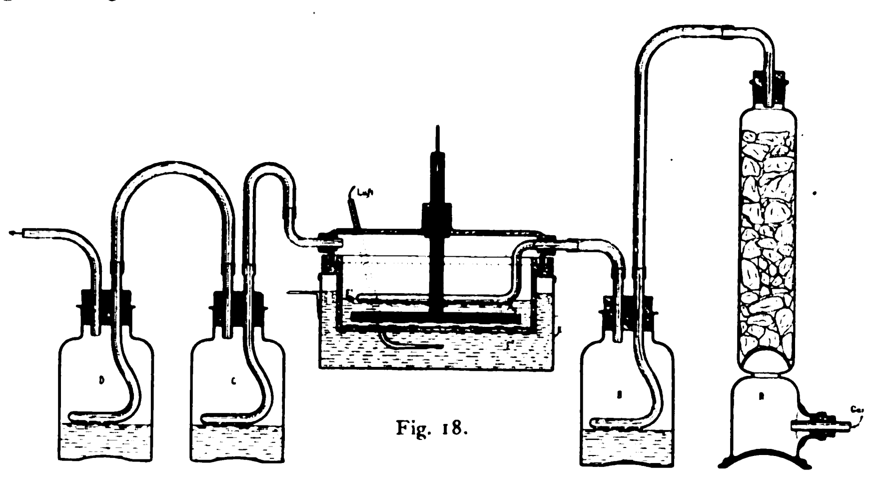


Fig. 18.

zahl von Reaktionen, welche für den Organiker jedenfalls von grösstem Interesse sein werden. Man denke nur an den synthetischen Aufbau von Carbonsäuren aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd, mit der Ameisensäure beginnend.

Und, m. H., unter diesen Umständen werden Sie mich hoffentlich entschuldigen, wenn ich Ihnen wieder eine unvollendete Arbeit vorgelegt habe. Ganz abgesehen davon, dass ich seit Beginn meiner Praxis fast nur mehr auf dem Gebiete der anorganischen Chemie thätig gewesen bin, den Überblick über das, was die organische Chemie vorwiegend interessirt, also ganz verloren habe, fehlt es mir noch an zwei vielleicht noch wichtigeren Faktoren zur erfolgreichen Durchführung der gewiss aussichtsvollen Arbeit: Zeit und, wenn Sie mir den Ausdruck gestatten wollen: Handwerkszeug. Die wenigen freien Stunden, welche mir noch im Jahre verbleiben, genügen nicht die Fortsetzung der Versuche so zu fördern, wie sie gefördert werden sollten. In meinen Händen würden sich die Verwindlichen Hindernissen angelangt, sondern vor einer erweiterten Aussicht auf eine endliche Lösung dieses anziehenden Problemes.

Vorsitzender: Herrn Dr. Borchers habe ich den Dank auszusprechen, dass er diese Frage, die so überaus wichtig ist, erörtert hat. Ich möchte mir erlauben, einige Bemerkungen zu machen.

Das Problem ist ja rein wissenschaftlich vor so und so viel Jahrzehnten gelöst gewesen, nämlich in der Grove'schen Gaskette. Dass diese nicht praktisch geworden ist, liegt an dem ungünstigen Verhältnis zwischen der Grösse des Apparates und dem Effekt, der Nutzleistung pro Zeiteinheit. Die Aufgabe besteht also eigentlich darin, dies Verhältnis zu verbessern.

Wir müssen nun fragen, wie geht das, und die Antwort derauf ist: Je schneller die Reaktion der Gase, desto kleiner kann der Apparat sein. Die in Frage stehenden Gase reagieren nicht leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben die prak-



tische Verwendung unseres Brennmaterials nur auf die Thatsache zurückzuführen, dass durch den Verbrennungsprozess die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird, bis sie den gewünschten Wert hat. Hier bildet also die erhöhte Temperatur gewissermassen den die Reaktion beschleunigenden Katalysator. Und nach einem solchen müssen wir auch für die Reaktionen im Gaselemente suchen.

Wie wir sehen, ist der Herr Dr. Borchers bereits diesen Weg gegangen, indem er die leicht reduzierbaren und oxydierbaren Manganoxyde in sein Element aufgenommen, dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, und so die Wirksamkeit des Apparats vergrössert hat. Die Idee des Herrn Dr. Borchers in dem Apparate, Fig. 16—17, ist nicht ganz so glücklich gewesen, wie die mit den anderen Apparaten. Es wird hier das Gas in den oberen Teil der Flüssigkeit geleitet, doch kommt es dort gar nicht zur Wirkung, da eine Oxydation des Kohlenoxydes nur an den der Kathode gerade gegenüberliegenden Anodenflächen stattfinden kann, die oben liegenden Flächen der letzteren also gar nicht ausgenutzt werden.

Das Auftreten der Oxalsäure in diesem Elemente bestätigt die schon oft bei chemischen Vorgängen beobachtete Thatsache, dass sich da, wo mehrere Reaktionsprodukte möglich sind, immer erst das zunächst liegende, wenn auch weniger beständige bildet. Hier sehen wir an Stelle der als Endprodukt erwarteten beständigen Kohlensäure ebenfalls die in der elektrochemischen Oxydationsstufenreihe zunächst liegende, wenn auch wenig beständige Oxalsäure sich bilden.

Dr. Borchers: Ich hatte die Absicht, Ihnen noch über verschiedene Verbesserungsmöglichkeiten zu berichten, habe meinen Vortrag aber mit Rücksicht auf die vorgeschrittene Zeit und das grosse noch vorliegende Programm möglichst gekürzt. In Fig. 19 finden Sie z. B, einen Apparat dargestellt, in welchem das den Wellenschlamm enthaltende Gefäss als drehbares Rohr dargestellt ist. Ein mit Kupferchlorürlösung gefülltes Thonrohr enthält eine ebenfalls rohrförmig ausgebildete Kohlenelektrode, durch welche die Kohlengase eingeleitet werden.

Was den zweiten Punkt, Bildung der Oxalsäure betrifft, so verweise ich auf die Thatsache, dass selbst beim Einleiten von Kohlenoxyd in Kaliumpermanganatlösungen nur Oxalsäure entsteht.

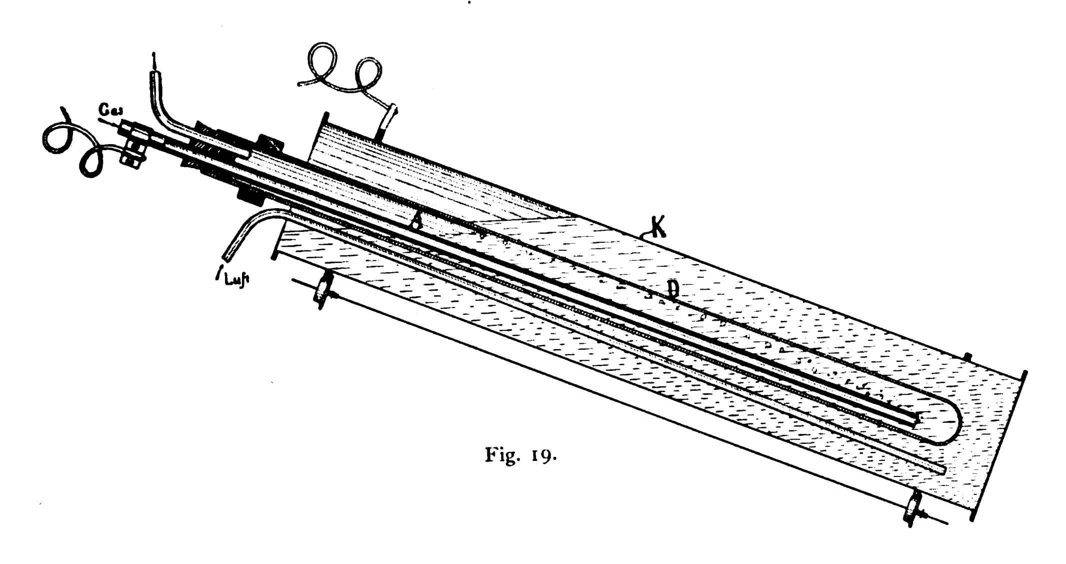


Fig. 19.

Dr. Coehn: M. H.! Wenn Sie mir ein Wort gestatten in dieser Frage, so möchte ich bemerken, dass es sich in der Angelegenheit um zwei Dinge wesentlich gehandelt hat, erstens, wird Kohlenoxyd überhaupt oxydiert. Zweitens, ist dieser Vorgang elektromotorisch wirksam? Die erste Frage scheint der Versuch in Nr. 14 beantwortet zu haben, es scheint daraus hervorzugehen, dass wirklich Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt wird. Ich glaube jedoch, dass dieser Beweis nicht geführt ist, dass vielmehr aus den Versuchen von mir, welche Herr Dr. Borchers zu erwähnen die Güte hatte, hervorgeht, dass hier die Kohle selbst sich oxydiert und Kohlensäure bildet. Es kann also die an der anderen Seite entwickelte Kohlensäure aus einer Zerstörung der Kohlenelektrode herrühren. Ich möchte mir nun die Frage an den Herrn

Dr. Borchers erlauben, ob er zugesehen hat, ob sich nicht auch neben der Kohlensäure noch Kohlenoxyd entwickelt. Die zweite Frage ist die, ist der Vorgang der Oxydation von Kohlenoxyd, wenn wir dies als feststehend annehmen wollen, elektromotorisch wirksam gegenüber der Kohlenelektrode? Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd geben *OH*-Ionen ab, liefern also einer Platinelektrode gegenüber ein Element, welches unter Sauerstoffentwicklung am Platin arbeitet. Wird nun dieser Sauerstoff zur Oxydation von Kohle oder Kohlenoxyd verbraucht, und ist dieser Vorgang elektromotorisch wirksam, so muss sich das darin zeigen, dass ein solches Element eine höhere elektromotorische Kraft hat als eines, bei welchem der Sauerstoff sich frei entwickelt. Für mein Element, Kohle-Bleisuperoxyd, glaube ich das nachgewiesen zu haben. Ich möchte mir also die zweite Frage erlauben, ob für das Element Kohlenoxyd-Mangansuperoxyd der Beweis geführt werden konnte, dass die Stromentwicklung nicht nur von der Reduktion des Mangansuperoxyds, sondern auch von der Oxydation des Kohlenoxyds herrührt.

Dr. Borchers: Ich glaube, diese Punkte schon beantwortet zu haben. Ich erwähnte, dass ich mit dem in Fig. 16—17 dargestellten Apparate dieselben Resultate erzielte, wenn ich die Kohlenelektrode durch eine Platinelektrode ersetzte. Ferner sehen Sie aus Tabelle VII, dass, wenn wir in die Thonzelle Fig. 16—17 verdünnte Schwefelsäure, in diese eine Platinelektrode eintauchen und kein Kohlenoxyd einleiten, unter Entwicklung von reinem Sauerstoff eine elektromotorische Kraft von 3,4 Volt erhalten werden kann, dass aber bei Einführung einer Kohlenoxydlösung in die Thonzelle, selbst bei Verwendung von Platinelektroden, eine elektromotorische Kraft von 0,61 Volt entsteht.

Dr. Quincke: Ich glaube, durch die Versuche mit dem Gaselemente Mond-Langer werde ich am längsten mit diesen Arbeiten verknüpft sein. Ich möchte zwei Sachen betonen. Es handelt sich bei allen Gasbatterien um zwei Schwierigkeiten. 1. Eine vollkommene Verbrennung zu erzielen, also vollkommene Oxydation, und 2. eine wirklich andauernd wirksame Kette zu konstruieren. Was die erste Schwierigkeit betrifft, so glaube ich, dass des Herrn Dr. Borchers erstes Element die Aufgabe nicht lösen konnte, es war auf keine Weise eine einfache Oxydation denkbar. Man konnte in keiner einfachen Reaktion Kohlensäure erhalten und wird niemals mit derartigen Elektroden Kohlensäure in quantitativer Menge entwickeln, und wenn eine Spur von Kohlensäure dabei wäre, so ist es sehr die Frage, auf was diese Kohlensäureentwicklung zurückzuführen ist. Ich glaube, sie ist zurückzuführen auf den Sauerstoff, der sich gebildet hat aus der sauren Lösung direkt und ohne Mitwirkung des Metallsalzes, das gelöst ist.

Was dann die Entwicklung von Oxalsäure und ähnlichen Säuren betrifft, so ist das meines Wissens nicht neu, denn bei ziemlich allen Kohlengasen, die man an irgend welchen Elektroden vorbeigehen lässt, erhält man solche Säuren und zwar recht komplizierte Säuren, und auf diese Säuren führt man auch im allgemeinen zurück, dass die Leistung der Gasbatterien so schnell abnimmt. Wenn eine Gasbatterie nur 12 Stunden arbeitet, so werden Sie sehen, dass der konstante Wert nach 1—2 Stunden eingetreten ist. Die Leistung sinkt in den folgenden Tagen und Wochen auf ein Minimum und auf diesem Minimum bleibt sie stehen.

Die anderen Schwierigkeiten können Sie auf verschiedene Weise konstatieren; wenn Sie an einer Elektrode ein solches Kohlengas oder Wassergas vorbeiführen, so werden Sie es niemals erreichen, dass alles Gas aufgezehrt wird.

Das ist die Hauptschwierigkeit bei einer solchen Batterie; wenn man mehrere solche Batterien hintereinander schliesst, sollte man denken, durch die vergrösserte Oberfläche dazu zu kommen, die Menge des oxydierten Gases zu steigern. Auch das ist nicht der Fall, und deshalb glaube ich, dass diese Batterie, die einmal eine grossartige Umwälzung in der Technik verspricht, noch nicht so rasch wirklich arbeiten wird. Bei allen diesen Sachen muss man darauf sehen, dass man einen möglichst leicht vor sich gehenden Oxydationsprozess erhält.

Was speziell die Mond'sche Batterie anbelangt, so halte ich es für keinen Nachteil, dass von Zeit zu Zeit das Gas wechseln musste, denn sowie man überhaupt mit einer solchen Batterie arbeitet, ist es das Einfachste, auf diese Weise der Ionenwanderung entgegenzuwirken, und deshalb werden solche Gasbatterien mit einem flüssigen Elektrolyt die besten sein, wo beide Pole gleich sind, um diese Umkehr zu ermöglichen.

Was die Gasbatterien mit geschmolzenem Elektrolyt betrifft, so sind hier zwei Schwierigkeiten:



die eine ist die, dass, wenn in einem derartigen Element Strom erzeugt werden soll, in dem Elektrolyten selbst hin- und hergehende Ströme entstehen. Z. B. wird ein Strom in der Nähe der Oberfläche entgegen dem Hauptstrom gehen, und dieser Vorgang in dem geschmolzenen Elektrolyt lässt sich nie ganz vermeiden.

Das bestätigen die Versuche von Gladstone und Tribe, mit Metallen in ihren eigenen Salzen angestellt.

Das zweite ist, dass im geschmolzenen Elektrolyt die Leitfähigkeit sehr hoch steigt und vielleicht dadurch nicht mehr eine volle Ausnutzung zur chemischen Reaktion möglich ist. Deshalb glaube ich, dass der Fortschritt in den Gasbatterien zunächst darin gesucht werden muss, dass man eine vollständige Oxydation des Gases zu erzielen sucht; ob und in welchen Batterien das der Fall sein wird, das ist fraglich, aber Schwierigkeiten stehen den beiden Verfahren noch entgegen.

Dr. Dolezalek: Ich möchte mir die Frage erlauben, wie man in dem Element des Herrn Dr. Borchers die Beteiligung des in dem Weldon-Schlamm enthaltenen Mangandioxydes an dem Prozess zu denken hat, da es doch in nichtleitenden Kalkschlamm eingebettet ist?

Dr. Borchers: Von dem Mangansuperoxyde befindet sich doch wohl genug mit den aus Blei oder Eisen bestehenden Gefässwandungen in Berührung!

Vorsitzender: Ich glaube, wenn ich das Wort zu dieser Sache nehmen darf, dass nicht mehr Mangansuperoxyd mit der Elektrodenoberfläche in Berührung zu sein braucht, als im Augenblicke reduziert wird. Wir haben doch Depolarisatoren, die Nicht-Leiter sind.

Dr. Borchers: Die wirksamen Manganverbindungen des Weldonschlammes sind überhaupt nicht so vollständig in den Kalkschlamm eingehüllt; sind sie doch sofort aus der Farbe des Schlammes erkenntlich, wenn man Luft eingeleitet hat.

Herr Dr. Dolezalek verweist dann auf die Beziehungen zwischen Kohlepol und Braunstein im Leclanché-Element.

Vorsitzender: Ich glaube, dass diese Analogie nicht zutreffend ist. Wir haben vielmehr hierfür ein Analogon in der Rolle des Kalomels beim Helmholtz-Element.

Wird weiter das Wort gewünscht?

Dann darf ich vielleicht noch geschichtlich bemerken, da Herr Dr. Quincke sagte, dass Gladstone und Tribe die Erfinder derartiger Elemente mit geschmolzenem Elektrolyt seien, dass schon Faraday viele Versuche in dieser Hinsicht gemacht hat. Auch möchte ich die Behauptung des Herrn Dr. Quincke nicht ohne Bemerkung lassen, dass geschmolzene Elektrolyte erst durch den Gebrauch grosser Widerstände verwendbar werden. Ich sehe die Notwendigkeit hiervon nicht ein.

Dr. Quincke: Es ist ein Missverständnis, ich meine, geschmolzene Elektrolyte zeigen verhältnismässig geringen Widerstand. Es ist nun merkwürdig, dass trotzdem die Verfahren, die aus geschmolzenen Elektrolyten Chlor und Metalle erzeugen wollen, wegen mangelnder Ausbeute nicht durchführbar erscheinen. Es gehört ein gewisser innerer Widerstand dazu, um brauchbare elektromotorische Kräfte zu erzielen. Ich glaube, dass bei geschmolzenen Elektrolyten sehr leicht dieser Widerstand sich so verändern kann, dass auf diese Weise nicht mehr eine genügende elektromotorische Kraft erzielt wird.

Vorsitzender: Ich verstehe nicht, wie das möglich ist, man kann einen äusseren Widerstand von jedem beliebigen Grad zuschalten und auch die Stromstärke auf jeden beliebigen Grad bringen.

Dr. Quincke: Das ist richtig, die Leitfähigkeit muss auf einen gewissen Grad beschränkt sein.

Vorsitzender: Warum?

Dr. Quincke: Es ist hier ein eigentümlicher Fall; um die Ausscheidung von Ionen zu erzielen, scheint es nötig, dass der Strom in seinem Durchgang gehindert sei, und infolgedessen ist vielleicht eine gewisse verminderte Leitfähigkeit nötig.

Vorsitzender: Ich möchte betonen, die einzige Bedingung, damit Elektrolyse stattfindet, ist die, dass die Elektrode aus einem Leiter erster Klasse an einen Elektrolyten grenzt und dort der Strom übergeht. Die Auseinandersetzung, die Herr Dr. Quincke gemacht hat, würde involvieren, dass Faradays Gesetz in diesen Fällen nicht mehr Geltung hat, und ich muss gestehen, dass ich einstweilen noch an die unbedingte Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes glaube.



Dr. Quincke: Es ist ja doch der Fall denkbar, dass ein Leiter zweiter Klasse ein Leiter erster Klasse wird. Wenn Sie in einer grossen Zelle elektrolysieren, werden Sie immer finden, dass, ob Sie wollen oder nicht, ein Teil des Stromes in Wärme übergeht. Sie können noch so pünktlich arbeiten, es wird das immer der Fall sein. Das ist nur ein Beweis, dass irgend welche andere Erscheinung eintritt, die einer vollkommenen Ausnützung des Stromes im Sinne des Faraday'schen Gesetzes entgegentritt; ein ähnlicher Fall kann es hier auch sein, ohne dass die Gültigkeit dieses Gesetzes irgendwie berührt wird.

Prof. Lorenz: Ich möchte bemerken, dass die Erscheinung, welche Herr Dr. Quincke beschrieb, zwar eintritt, aber dass nach meinen Erfahrungen mit geschmolzenen Elektrolyten dies einfach auf Polarisationserscheinungen beruht. Ein bestimmter Nachweis darüber, dass die Erscheinung herrühren soll von der Verminderung des Widerstandes, ist mir nicht bekannt. Es ist höchst wahrscheinlich, dass es sich hierbei um eine Depolarisation handelt, indem Chlor oder was sich sonst etwa an der Anode ausscheidet, nach der Kathode überdiffundiert.

Vorsitzender: Es ist Schluss dieser Debatte beantragt. Soll Schluss stattfinden? (Zurufe: Nein!)

Dr. Hammerschmidt: Ich muss mich der Ansicht des Herrn Prof. Lorenz anschliessen. Wenn man z. B. Chlorkalium zersetzt, mit Bleikathoden — ich spreche von Versuchen mit Zellen, wo 1000 Ampère hineingehen, — so war die Ausbeute ein wenig über 80 %. Eine Trennung ist erreicht worden; Faradays Gesetz bestand selbstverständlich. Die Ausbeute von 80 % erklärt sich eben dadurch, dass sich das ausgeschiedene Kalium mit dem Chlor wieder vereinigt.

Vorsitzender: Ich glaube, die Anschauungen der Mehrzahl der Elektrochemiker ist die gleiche über die Ursachen der Erscheinung, dass, wenn ein Teil des Stromes scheinbar unverrichteter Sache durch den Elektrolyten geht, dies nur von Nebenreaktionen in der Zelle herrührt. Auch hier liegt von Faraday wieder eine Anzahl Versuche mit geschmolzenen Elektrolyten vor, wo diese Erscheinung in hohem Masse aufgetreten war.

Ingenieur Liebenow: Ich möchte erwähnen, dass Sie den Versuch leicht machen können, wenn Sie z. B. einen Akkumulator laden, und eine grössere Menge Eisenoxyd hineinbringen. Man erhält, wenn stark geladen wird, nicht annährend mehr die sonst beobachtende Gasentwicklung, sondern das Eisenoxydsalz wird reduziert, wieder oxydiert, reduziert und so fort. Wenn Sie bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure nur einige Prozent Eisenoxyd in der Lösung haben, werden Sie schon eine sehr bedeutende Reduktion des Knallgases wahrnehmen.

Dr. Goldschmidt: Wenn man Kochsalzlösungen ohne besondere Vorsichtsmassregeln elektrolysiert, so ist die Ausbeute an Ätznatron unter 50 %. Die Ursachen dieser Verluste sind ja wohl bekannt genug, ohne dass wir deswegen dass Faraday'sche Gesetz umzustossen brauchten.

Dr. Correns: Ich möchte die Mitteilung des Herrn Liebenow nur bestätigen, es geht noch weiter, als Herr Liebenow sagte. Wenn man eine Lösung von Eisen-Nitrat mit einer schwachen Stromstärke elektrolysiert, so kann man monatelang elektrolysieren, ohne eine Veränderung der Lösung zu erreichen. Man muss dabei eine Stromstärke nehmen von nicht mehr als $^1/_5$ Ampère.

Prof. Lorenz: Ich wollte nur bemerken, dass die Erscheinung, auf welche Herr Liebenow und Herr Dr. Correns hingewiesen haben, bezüglich des Eisens ausführlich von Dr. Oettel beschrieben worden ist.

Ingenieur Liebenow: Wenn es sich bei Verwendung eines Flüssigkeitswiderstandes darum handelt, Gasentwicklung gänzlich zu vermeiden, so leistet nicht nur Eisenvitriol, sondern auch schwefelsaures Chromoxyd ausserordentlich gute Dienste.

Vorsitzender: Ich danke den Herren Teilnehmern an der Diskussion, ich glaube, es hat sich hierbei mancherlei Förderung und Aufklärung der Meinungen ergeben.

Als zweiter Vortrag sind einige Mitteilungen von Herrn Prof. Dr. von Miller aus München angemeldet. Ich bitte Herrn Prof. Dr. von Miller das Wort zunehmen.

Prof. Dr. von Miller: Ich werde Sie nur um wenige Minuten um ihre Aufmerksamkeit bitten, weil ja noch eine grosse Menge von Vorträgen angemeldet sind.



ÜBER SYNTHESE VON ORGANISCHEN SÄUREN.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft haben Hofer und ich über eine Reaktion Mitteilung gemacht, nach welcher Monokarbonsäuren der Fettsäure durch Elektrolyse erhalten werden konnten. Wenn ich nun auch annehmen darf, dass Ihnen die allgemeinen Thatsachen dieser Abhandlung bekannt sind, so will ich es doch nicht unterlassen, an dieser Stelle eine kurze Übersicht darüber zu geben. Bei der Elektrolyse der Oxysäuren, welche schon früher einem genauen Studium unterworfen wurden, hat sich ergeben, dass synthetische Vorgänge nicht stattfinden, sondern dass die Hauptreaktion in der Oxydation des nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden elektrolytischen Restes besteht. Meist bilden sich hierbei Aldehyde resp. Ketone, aber auch Produkte, welche einer vollständigen Verbrennung des elektrolytischen Restes entsprechen. Es hat sich hierbei also gezeigt, dass die elektrolytischen Reste der Oxysäuren sehr labil sind und in keiner Weise unter sich in Reaktion treten, eine Erfahrung, die wir bei unseren weiteren Arbeiten auch bezüglich anderer gleichartiger Reste des öfteren bestätigt fanden. Wir versuchten nun dennoch eine Synthese zu erreichen und zwar dadurch, dass wir die Salze der Oxysäuren nicht für sich, sondern gemeinsam mit fettsauren Salzen der Elektrolyse unterwarfen. In diesem Falle konnten wir die synthetische Entstehung eines Alkohols erwarten. Thatsächlich haben wir auf diesem Wege durch gemeinsame Elektrolyse von glykolsaurem und essigsaurem Kalium Äthylalkohol, wenn auch nur in geringen Mengen, erhalten.

Dieser Erfolg ermutigte uns, die Elektrolyse derartiger gemischter Salze weiter auszubauen, und in erster Linie lenkten sich unsere Blicke auf die Salze der Estersäuren, welche Crum Brown und Walker in so eleganter Weise zum Aufbau der symmetrischen Dikarbonsäureester benutzten. Es konnte erwartet werden, dass dieselben mit fettsauren Salzen gemischt, bei der Elektrolyse mit Leichtigkeit synthetische Produkte bilden würden, und wir standen somit am Ausgangspunkt einer Synthese von Monokarbonsäuren, deren allgemeine Anwendbarkeit darzuthun, den Zweck verschiedener von uns in letzter Zeit ausgeführter Arbeiten bildete. Einen kurzen Überblick über die bis jetzt erzielten Resultate zu geben, ist der Gegenstand des heutigen Vortrags.

Zunächst möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über die Ausführung solcher Elektrolysen vorausschicken. Ich kann dies wohl am besten an dem typischen Beispiel der Synthese des Buttersäureesters veranschaulichen. Nach den oben aufgestellten Grundsätzen muss dasselbe durch Elektrolyse von essigsaurem Kalium und Kaliumäthylsuccinat gebildet werden. In den Anodenraum unseres elektrolytischen Apparates wurde ein Gemisch der genannten Salze gebracht, in den Kathodenraum anfänglich essigsaures Kalium, das aber bald durch kohlensaures Kalium ersetzt wurde, nachdem sich gezeigt hat, dass die erhaltenen Ausbeuten im letzteren Falle sogar noch gesteigert werden. Zudem konnte man mit Leichtigkeit das angewandte Kaliumkarbonat auf seiner ursprünglichen Zusammensetzung durch fortwährendes Einleiten von Kohlensäure erhalten, wodurch das im Laufe der Elektrolyse entstehende Kaliumhydroxyd sofort wieder in Kaliumkarbonat übergeführt wird. Ob eine eventuelle Beteiligung des Kaliumkarbonats an der Reaktion stattfindet, wurde vorläufig noch nicht untersucht.

Der weitere Ausbau dieser Reaktionen fand mit dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure statt, und über einige weitere Versuche mit Kaliumäthylmalonat wurde in den Berichten das Nähere mitgeteilt. Es gelang so die Synthese von Buttersäureester, Valerian-, Isovalerian-, Kapron- und Isobutylessigsäureester. Dabei zeigte sich, dass die Reaktionen unter Verwendung des Estersalzes der Malonsäure viel schlechtere Ausbeuten ergaben als mit dem Kaliumäthylsuccinat. Schon bei der Elektrolyse von Kaliumäthylmalonat mit essigsaurem Kalium fiel es auf, dass nur ganz geringe Mengen Propionsäureester entstanden, während das Estersalz die Bernsteinsäure im gleichen Falle 69% der theoretischen Ausbeute an Buttersäureester lieferte. Dabei trat auch starke Braunfärbung des Elektrolyten ein, im Gegensatz zu Kaliumäthylsuccinat, bei welcher die Lösungen nach der Elektrolyse kaum gefärbt erschienen. Es ist also anzunehmen, dass der Rest der Malonsäure leichter der Oxydation anheimfällt, als der etwas stabilere der Bernsteinsäure. Auch die höheren Fettsäuren lieferten nicht besonders gute Ausbeuten, ausgenommen den Fall der Darstellung von Kapronsäureester aus Kaliumäthylsuccinat und buttersaurem Kalium. Es konnten jedoch in allen Fällen die Säureester gut durch die Fraktionierung abgeschieden und



durch Überführung in die Säure und die Silbersalze derselben weiter identifiziert werden. Nebenbei trat natürlich die für jedes einzelne Salz charakteristische Reaktion in grösserem oder geringerem Massstabe ein; es wurden so Adipinsäureester aus dem Estersuccinat, dann Kohlenwasserstoffe und die Ester niedrigerer Fettsäuren erhalten. Zu bemerken ist noch, dass zur Erzielung grösstmöglicher Ausbeuten an Fettsäureestern ein Verhältnis des fettsauren Salzes zum Esterkaliumsalz von 3 : 1 angewandt werden musste. Dasselbe wird im Verlauf der Elektrolyse nicht wesentlich geändert. Bei der Untersuchung der im Elektrolyten verbleibenden Salze wurde ein Verhältnis derselben von 2,6 : 1 festgestellt. Es tritt also bei der Elektrolyse eine stärkere Zersetzung des fettsauren Salzes ein.

Zum weiteren Ausbau dieser Reaktion erschien uns die Trikarballylsäure als ganz besonders geeignet. Allerdings waren die Schwierigkeiten, die sich dieser Arbeit entgegenstellten, wie vorauszusehen war, ungleich grössere als bei den anderen Säuren. Vor allem war das Material für die Elektrolyse nicht bekannt.

Wir beabsichtigen von der Trikarballylsäure den $^1/_3$ verseiften Ester, oder besser gesagt, einen Diester derselben zur Untersuchung zu bringen und denselben in Form seines Kaliumsalzes mit essigsaurem Kalium gemischt zu elektrolysieren. Dann konnte event. auch ein Monoester geprüft werden.

Es sind nun zwei Diester und zwei Monoester von der Trikarballysäure möglich, bis jetzt aber nicht dargestellt.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{array}$$

Diester

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Erschwerte dies auch die Arbeit, so erschien dieselbe doch um so interessanter, da hier die Elektrolyse mit Anwendung der Mischungen die Konstitution der gewonnenen Diester aufklären konnte.

Zur Gewinnung des Diesters wurde eine teilweise Verseifung des reinen Trikarballylsäuretriesters durchgeführt und zwar mit einem Molekül alkoholischen Kaliumhydroxydes auf ein Molekül des Esters. Dadurch musste eine Estergruppe gegen Kalium umgetauscht werden und ein Diesterkaliumsalz entstehen. Da aber die Verseifung nicht so glatt zu erwarten war, so konnte teilweise auch Monoester und eventuell Trikarballylsäure entstehen.

Das Verseifungsprodukt wurde nach Entfernung des Alkohols und Einstellung auf eine Konzentration 1,5 : 1 mit essigsaurem Kalium elektrolysiert. Die Reaktion verlief dem Anscheine nach gut; es entstand eine grosse Menge Esterprodukt. Derselbe wurde im Vakuum fraktioniert und dabei folgende Fraktionen gebildet: —132°, 132—149°, 149 bis 255 bei 13 mm. Die Fraktion 132—149° interessierte uns hauptsächlich; sie war in weitaus der grössten Menge entstanden. Dieselbe wurde bei gewöhnlichem Luftdrucke nochmals fraktioniert und hierbei eine ziemliche Menge eines Esters erhalten, der konstant bei 225° siedete. Dieser Siedepunkt kommt nun dem Äthylbernsteinsäureester zu und durch Verseifung desselben konnte reine Äthylbernsteinsäure erhalten werden.

Fragen wir uns, wie die Äthylbernsteinsäure entstanden ist, so bleibt uns keine andere Möglichkeit als die folgende: Bei der $^1/_3$-Verseifung des Trikarballylsäureesters wurde ein endständiges Äthyl durch Kalium ersetzt. Das hierbei entstandene Estersalz und das essigsaure Kalium reagierten bei der Elektrolyse in folgender Weise aufeinander:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH - COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \; \vdots \; COO \; \vdots \; K \\ \vdots \\ CH_3 - \vdots \; COO \; \vdots \; K. \end{array}$$

Da die Äthylbernsteinsäure in so grosser Menge entstand, so ist kaum an einen anderen Verlauf der Verseifung zu denken.

Die höheren Fraktionen sind wohl Ester von hochmolekularen Säuren, entstanden nach der Crum-Brown'schen Reaktion. Ihre Untersuchung war wegen zu geringer Menge nicht durchführbar.

Von den niederen Fraktionen ist noch die bis 132° zu erwähnen, dieselbe wurde nochmals bei gewöhnlichem Luftdruck durchfraktioniert und aus der Fraktion 130—150° eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure gewonnen, die sich bei der Untersuchung als Krotonsäure erwies. Die Entstehung dieser Säure lässt sich nun sehr einfach dadurch erklären, dass neben dem Diester der Trikarballylsäure

durch die Verseifung auch ein Monoester und zwar von der Form

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

gebildet wurde.

Durch Abspaltung der beiden Kohlensäuregruppen ist sofort die Bildung von Krotonsäureester ersichtlich. Ein spezieller Versuch mit dem durch direkte Verseifung erhaltenen Monoester ergab das gleiche Resultat.

Interessant erschien uns auch, zu untersuchen, ob der Diester bei der Elektrolyse für sich die Crum Brown'sche Synthese einginge. Bei dieser Elektrolyse wurde jedoch keine Spur eines Esters erhalten. Die Flüssigkeit am positiven Pol reagierte vielmehr stark sauer infolge regenerierter Estersäure und färbte sich stark braun, ein Zeichen, dass nebenbei Oxydation durch elektrolytischen Sauerstoff eintritt. Eine Synthese war somit nicht eingetreten. Als aber der Flüssigkeit am positiven Pol wieder essigsaures Kalium zugesetzt wurde, trat sofort die Bildung des Äthylbernsteinsäureesters in starkem Masse auf.

Bei der Herstellung des Trikarballylsäuretriäthylesters wurde nebenbei eine Estersäure erhalten, die durch die Untersuchung als ein Gemisch von einem Diester und einem Monoester erkannt wurde. Es war nun der Möglichkeit vorhanden, dass dieser Diester eine andere Konstitution als der bei der Verseifung erhalte besass. Durch die Elektrolyse des Kalisalzes desselben bei Gegenwart von essigsaurem Kali musste sich aber in einfacher Weise eine Entscheidung darüber ergeben, denn in diesem Falle war Methylglutarsäureester zu erwarten.

$$\begin{array}{lll} CH_2 - COOC_2H_5 & & CH_2 - COOC_2H_5 \\ | & & | \\ CH - COOKa & KaCOOCH_3 = & CH - CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 - COOC_2H_5 & & CH_2 - COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Untersuchung des hierbei entstehenden Esters aber ergab nur Äthylbernsteinsäure, so dass also auch in diesem Falle der unsymmetrische Diester vorlag.

Die kurze Zeit erlaubt es mir nicht, die hier obwaltenden Verhältnisse näher zu beleuchten, soviel aber können Sie jetzt schon ersehen, dass durch Ausführung der Elektrolyse solcher Mischungen unter geeigneten Umständen die Konstitution organischer Säuren aufgeklärt werden kann.

Der oben erwähnte Versuch, bei welchem der Diester der Trikarballylsäure der Elektrolyse für sich unterworfen wurde, und welcher zeigte, dass eine Synthese von Brown und Walker nicht eintrat, während bei der Elektrolyse eines Gemisches derselben mit essigsauren Kalium synthetische Produkte erhalten wurden, legte uns den Gedanken nahe, ob nicht bei aromatischen Säuren, die ebenfalls, wie Crum Brown und Walker gefunden, zur Synthese ungeeignet waren, auf diesem Wege eine Synthese erreicht werden könnte.

Ein Vorversuch lehrte uns, dass thatsächlich bei der Elektrolyse, z. B. von äthylbenzylmalonsaurem Kalium $C_6H_5 - CH_2 - CH{<}{COOC_2H_5 \atop COOKa}$ für sich absolut keine Esterbildung eintrat, obwohl bei Benutzung unseres Apparates weit günstigere Verhältnisse vorlagen.

Es wurde nun in gleicher Weise wie beim Diester der Trikarballylsäure die Elektrolyse bei Gegenwart von essigsaurem Kalium vorgenommen. Das sofortige Auftreten von grossen Mengen Esters bestätigte unsere Erwartungen vollständig. Die Untersuchung des Estergemisches ergab nun nicht bloss das Vorhandensein von normal gebildetem α-Methylhydrozimmtsäureester

$$C_6H_5 - CH_2 - CH{<}{COOC_2H_5 \atop CH_3}$$

sondern zu unserer Überraschung auch die Anwesenheit des im Sinne der Brown'schen Reaktion gebildeten Dibenzylbernsteinsäureesters

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH_2 - CH - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \\ C_6H_5 - CH_2 - CH - COOC_2H_5. \end{array}$$

Es hat somit die Gegenwart des essigsauren Kaliums die Bildung des symmetrische Dicarbonsäureesters, welche sonst nicht konstatiert werden kann, in bemerkenswerter Weise begünstigt.

Selbstverständlich sind neben den erwähnten Hauptprodukten auch die normalen Nebenprodukte der Elektrolyse derartiger Säuren entstanden, und zwar Hydrozimmtsäure und Zimmtsäure, nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 - CH - CH{<}^{COOC_2H_5} & C_6H_5 - CH = CHCOOC_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | & \qquad\qquad = \\ C_6H_5 - CH_2 - CH{<}_{COOC_2H_5} & C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \end{array}$$

Es erübrigen noch Versuche in grösserem Massstabe, um festzustellen, ob hier, wie dies bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Methylmalonsäure der Fall ist, ebenfalls die beiden theoretisch

möglichen Stereoisomeren der bis jetzt noch nicht dargestellten Dibenzylbernsteinsäure entstehen.

Vorsitzender: Wir haben Herrn Professor Dr. von Miller für seine Ausführungen zu danken, und ich frage, ob zu einer Diskussion das Wort gewünscht wird.

Das ist nicht der Fall. Dann wird die geschäftliche Frage über unsere weitere Sitzungsthätigkeit zu besprechen sein. Die Uhr ist eben $^1/_2$ 12 und wir sollen uns um 3 Uhr zur Rundfahrt versammeln. Ein gemeinsames Mittagessen haben wir heute nicht. Ich glaube, die Stimmung der Versammlung richtig zu beurteilen, wenn ich meine, dass sie noch die angekündigten wissenschaftlichen Vorträge hören möchte. Wir könnten uns vielleicht dahin einigen, dass wir ein etwas abgekürztes Mittagessen einfügen, da wir uns ohnehin heute Abend werden entschädigen können. Ich erwarte Ihre Vorschläge, die eine möglichst vorteilhafte Ausnutzung unserer Zeit ermöglichen.

Dr. Correns: Wir wollen durchsitzen, ohne etwas zu essen. Ich bin aber auch ganz einverstanden mit einer Pause von 10 Minuten.

Vorsitzender: Wir werden wohl am besten eine Pause von 15 Minuten eintreten lassen. (Folgt Pause von 15 Minuten.)

Vorsitzender: Wir fahren fort, ich erteile das Wort Herrn Liebenow zu seinem Vortrag

ÜBER DIE BERECHNUNG DER KAPAZITÄT EINES BLEIAKKUMULATORS BEI VARIABELER STROMSTÄRKE.

M. H.! Es ist Ihnen bekannt, dass ein Bleiakkumulator eine um so geringere Kapazität zeigt, je stärker der Strom ist, mit welchem man ihn entlädt. Sämtliche Preislisten über Akkumulatoren führen daher für ein und dasselbe Element mehrere Kapazitäten neben den betreffenden Entladestromstärken auf. Um die zusammengehörigen Werte aufzufinden, verfährt man im allgemeinen so, dass man eine Reihe von Kapazitätsproben mit verschiedenen Stromstärken ausführt, die erhaltenen Kapazitäten als Ordinaten auf Koordinatenpapier aufträgt, während die Stromstärken oder die Entladezeiten die Abscissen bilden, und nun einen Kurvenzug einzeichnet, der sich in glattem Verlauf den aufgetragenen Punkten möglichst nahe anschmiegt. Dieser Kurve entnimmt man dann unter Berücksichtigung einer gewissen Reserve die Daten für die Preisliste.

Natürlich könnte man statt der Kurve auch Interpolationsformeln anwenden. Der erste, der eine bequeme Interpolationsformel für diesen Zweck aufstellte, war Herr Oberingenieur Schröder, der seinerzeit nachwies, dass die Platten der Firma Müller & Einbeck innerhalb der Grenzen ihrer Preisliste, d. h. für $3^1/_3$ bis $8^2/_3$ stündige Entladungen, eine Kapazität zeigten, welche sich sehr gut durch den Ausdruck:

$$C \sqrt[3]{A^2} = m \text{*)} \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

wiedergeben liess, wenn man mit C die Kapazität, mit A die Stromstärke und m eine Konstante bezeichnet.

Für Extrapolationen eignet sich die Formel besonders dann nur wenig, wenn man Entladungen mit schwächeren Strömen heranzieht, wie sie ja auch für sehr kleine Stromstärken gegen Unendlich konvergierende Kapazitäten ergiebt.

Insbesondere für kleine Stromstärken habe ich daher später die Formel:

$$C = \frac{M}{1 + \alpha i} \text{*)} \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

gegeben, in welcher C wieder die Kapazität, i die Stromintensität und M und α Konstante bedeuten.

Diese beiden Formeln ergänzen einander, indem erstere insbesondere für stärkere, letztere für schwächere Entladeströme sehr gut verwendbar ist. Nichtsdestoweniger haben sie wenig Verwendung gefunden, da sie eigentlich nur Preislisten berechnen lassen, während Entladungen mit konstanten Strömen, für welche sie allein geeignet sind, im Betriebe selbst zu den Ausnahmen gehören.

So lange die Akkumulatoren im wesentlichen nur für Lichtzwecke benutzt wurden, war ihre Beanspruchung zwar eine variabele, änderte sich jedoch im allgemeinen in bestimmter überall sehr ähnlichen Art und Weise: Mit Eintritt der Dämmerung nämlich wächst im Winter der Entladestrom in etwa 2 Stunden zu seinem Maximum an, um

*) Vergl. Elektrotechn. Zeitschrift 1891, S. 587. Neuerdings hat Prof. Peukert dieselbe unter der Form $J^n \cdot t$ = Konst. wieder aufgestellt. S. Elektrotechn. Zeitschr. 1897, S. 288.

*) Seite 71 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift.



dann in etwa 4 bis 5 weiteren Stunden auf einen kleinen Wert herabzusinken. Man konnte sich daher durch einen einfachen Versuch über die hierhergehörigen Kapazitätsverhältnisse ein für alle Mal einigermassen orientieren. Seit aber Akkumulatoren zu Kraftzwecken die mannigfaltigste Anwendung finden, ist ihre Beanspruchung eine äusserst verschiedene geworden. Da ist z. B. der intermittierende Betrieb von Aufzügen, die mit den Steigungsverhältnissen wechselnde Belastung der Strassenbahnen etc.

Es trat infolgedessen die Aufgabe an mich heran, zu untersuchen, wie man allgemein diesen Verhältnissen Rechnung tragen könne, und die Lösung dieser Aufgabe möchte ich Ihnen in einigen kurzen Worten darlegen.

Der allgemeine Weg, zu diesem Ziele zu gelangen, erscheint nicht schwer. Man hat nur die Wirkung einer nur sehr kurze Zeit dauernden Entladung auf die Kapaziät des Akkumulators festzustellen und zu versuchen, die Gesamtwirkung einer Reihe solcher kurzen Entladungen mit verschiedener Stromstärke aus den Einzelwirkungen zu kombinieren, um auf beliebig variabele Ströme übergehen zu können.

Wird z. B. ein Akkumulator zur Zeit t_1 mit der Stromstärke i_1 während des kleinen Zeitintervalles dt entladen, so fragt es sich also zunächst, wie wirkt diese Entladung auf den Akkumulator ein.

Um diesen Einfluss klar zu übersehen, denken Sie Sich, m. H.! hier einen geladenen Akkumulator, der bis jetzt in keiner Weise beansprucht wurde. Ich entlade denselben mit der konstanten Stromstärke i und kann ihm bis zum Abfall der Klemmenspannung eine gewisse Anzahl Ampèrestunden E entnehmen. Je kleiner ich i wähle, um so grösser fällt E aus; d. h. E wird ein Maximum für unendlich kleines i. Nenne ich diese maximale Entladungskapazität $E_{\max}$, so bildet $E_{\max}$ gleichsam den Gesamtinhalt des Akkumulators, d. h. die Gesamtzahl der Ampèrestunden, die ich in demselben aufgespeichert besitze. Der Inhalt dieses Rechteckes (Fig. 1) möge dem Gesamtinhalt $E_{\max}$ des Akkumulators entsprechen.

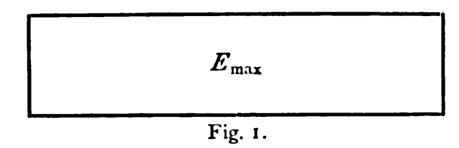


Fig. 1.

Entlade ich anstatt mit unendlich kleinem Strom mit einer beliebigen endlichen Stromstärke i', so kann ich dem Akkumulator nur eine kleinere Anzahl von Ampèrestunden entnehmen. Beginnt die Entladung zur Zeit t_1 und endet zur Zeit t_2, so ist also i' $(t_2 - t_1)$ kleiner als $E_{\max}$. Ziehen wir daher i' $(t_2 - t_1)$ von $E_{\max}$ ab, so bleibt ein Rest e' übrig, was ich durch Teilung des Rechteckes in zwei Teile andeuten will. (Fig. 2).

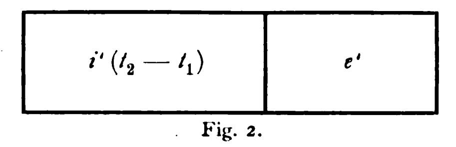


Fig. 2.

Der Inhalt des kleinen Rechteckes e' giebt also die Zahl der Ampèrestunden wieder, die zur Zeit t_2 von dem Gesamtinhalt $E_{\max}$ verschwunden zu sein scheinen. Sie sind offenbar nicht thatsächlich verschwunden, sind aber für mich nicht disponibel; denn halte ich die Stromstärke durch Hinzufügung äusserer elektromotorischer Kräfte weiter konstant, so dreht der Akkumulator bald nach der Zeit t_2 seine Pole vollständig um. Diesen verborgenen Rest e' will ich den „latenten" Inhalt des Akkumulators zur Zeit t_2 nennen.

Der latente Inhalt hat nun eine höchst bemerkenswerte Eigenschaft. Lasse ich den Akkumulator nach seiner Entladung eine Zeit lang stehen, so „erholt" er sich wieder, wie man sagt, und ich kann ihm neuerdings eine gewisse Zahl von Ampèrestunden entnehmen. Je länger ich ihn ruhen lasse, um so grösser ist die Zahl der Ampèrestunden, die ich ihm neuerdings entnehmen kann. Der latente Inhalt wird also mit der Zeit von selbst wieder „frei".

Um mir von den Verhältnissen, die zu einer Zeit t, welche später liegt als t_2, ein Bild zu verschaffen, habe ich also in meinem Rechteck von e' wieder ein Stück E_t abzutrennen, dessen Inhalt mir den zur Zeit t „freien" Inhalt des Akkumulators andeutet, während der Rest e'_t zur Zeit t noch „latent" ist. (Fig. 3.)

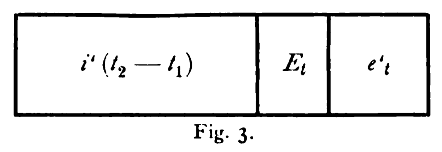


Fig. 3.

Drücke ich diese Verhältnisse durch eine Gleichung aus, so ergiebt sich:

$$E_{\max} - i'\,(t_2 - t_1) - E_t - e'_t = 0.$$

Es ist nun offenbar für das Auftreten der einzelnen Glieder dieser Gleichung nicht nötig, dass ich die Entladung bis zur vollen temporären Erschöpfung



des Akkumulators treibe, dieselben werden vielmehr auch nach kürzeren Entladungen mit konstantem Strome in gleicher Weise in Rechnung zu ziehen sein.

Entlade ich daher zur Zeit t' nur eine sehr kurze Zeit mit der Stromstärke i', so wird $t_2 - t_1 = dt$ und der freie Inhalt des Akkumulators zu einer beliebigen späteren Zeit t wird

$$E_t = E_{\max} - i'\,dt - d\,e'_t\,.$$

Um eine zweite sehr kurze Entladung in Betracht zu ziehen, werde zur Zeit t'' während dt mit der Stromstärke i'' entladen. Hätte die vorige Entladung nicht stattgefunden, so wäre jetzt

$$E_t = E_{\max} - i''\,dt - d\,e''_t\,.$$

Finden aber beide Entladungen nach einander statt, so fragt es sich, ob die Grössen de_t auf einander von Einfluss sind, oder ob jede einzeln für sich so verläuft, als ob die anderen nicht vorhanden wären. Ein solcher Einfluss würde jedenfalls eine grosse Kompliziertheit in die Rechnung bringen. Ich nehme daher vorläufig an, dass falls ein solcher Einfluss überhaupt vorhanden ist, derselbe klein genug bleibt, um ihn für die praktische Rechnung vernachlässigen zu können. In diesem Falle darf man jetzt setzen:

$$E_t = E_{\max} - (i' + i'')\,dt - (d\,e'_t + de''_t\,);$$

oder wenn eine sehr grosse Anzahl solcher Entladungen stattfindet:

$$E_t = E_{\max} - \int_0^t i\,dt - \int_0^t de_t\,.$$

Wir betrachten jetzt den kleinen latenten Inhalt de_t etwas näher. Derselbe setzt sich offenbar zusammen aus mehreren Faktoren, und ich will das eben aufgestellte Superpositionsprinzip gleich benutzen, um einen derselben abzuleiten.

Die kleine Grösse dt ist für die Rechnung als konstant zu betrachten. Vor der Rechnung steht es mir jedoch frei, ihren absoluten Betrag beliebig zu bestimmen.

Hätte ich daher statt dt einen anderen Wert $d't$ gewählt und ist $d't = n\,dt$, so folgt nach dem Obigen, da jedem einzelnen dt derselbe bestimmte Wert de_t entspricht: $d'e_t = n\,de_t$. Hieraus ergiebt sich, dass de_t direkt von der Länge von dt abhängig ist. Einer der Faktoren, aus denen de_t gebildet wird, ist daher dt.

Einen zweiten Faktor finden wir aus der Überlegung, dass der latente Inhalt zu einer bestimmten Zeit t um so grösser ist, je grösser die voraufgegangene Stromintensität war, die ihn hervorgerufen hat. Ist daher $\varphi\,(i)$ eine vorläufig unbekannte Funktion von i, so können wir de_t auch $\varphi\,(i)$ proportional setzen.

Endlich ist de'_t abhängig von der Zeit, welche seit der Entladung $i'dt$ verstrichen ist. Setzen wir $t - t' = \tau$, so können wir den dritten Faktor $f(\tau)$ schreiben und erhalten:

$$de_t = \varphi\,(i)\,f\,(\tau)\;dt,$$

worin $\varphi\,(i)$ eine Funktion bedeutet, welche mit wachsendem i zunimmt, $f\,(\tau)$ dagegen eine Funktion, die mit wachsendem τ immer kleiner wird.

Mithin wird

$$E_t = E_{\max} - \int_0^t [i + \varphi\,(i)\;f(\tau)]\;dt.$$

Es erübrigt nun nur noch die Funktionen $\varphi\,(i)$ und $f\,(\tau)$ näher zu bestimmen. Zu dem Zwecke führe ich die Gleichung zunächst auf eine der Beobachtung zugängliche Form zurück und wähle dazu am bequemsten die vollständige Entladung mit konstantem Strom. Dann ist $E_t = 0$; i und $\varphi\,(i)$ sind konstant, für τ kann ich, da die Reihenfolge der Summanden auf den Wert der Summe ohne Einfluss ist, hier t setzen.

Ich erhalte daher

$$0 = E_{\max} - it - \varphi\,(i) \int_0^t f\,(t)\;dt$$

oder

$$it = \frac{E_{\max}}{1 + \frac{\varphi\,(i)}{i}\;\frac{1}{t}\int_0^t f\,(t)\;dt}\,.$$

Hier fällt sofort eine gewisse Ähnlichkeit mit der vorhin gegebenen Formel 2) auf.

Es liegt nun der Gedanke ausserordentlich nahe, diese Formel dadurch zu verbessern, dass man für i aus Formel 1) die Zeit einführt. Da diese, wie gesagt, den entgegengesetzten Fehler besitzt wie Formel 2), so ist zu erhoffen, dass die neue Kombinationsformel ein viel grösseres Intervall umfasst als jede für sich.

In der jetzigen Schreibweise erhalten wir somit

$$it = \frac{E_{\max}}{1 + \frac{a}{t^n}}\,.$$

Soweit meine Beobachtungen reichen, ist n stets sehr nahe gleich 0,5, so dass nur noch die Konstanten $E_{\max}$ und a für jeden einzelnen Akkumulator zu bestimmen bleiben. Es ist also

$$it = \frac{E_{\max}}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$



Ich habe hier in einer kleinen Tabelle Beobachtungsdaten und Werte von it zusammengestellt, die sich für ein gewisses Element ergaben, dessen Konstanten $E_{max} = 104{,}326$ und $a = 1{,}478$ gesetzt wurden.

Entladedauer t Stunden	Entladestrom i beobachtet	Kapazität it beobachtet	Kapazität it berechnet	Differenz
1	42,5	42,5	42,2	+ 0,3
2	25,3	50,5	50,1	+ 0,4
3	18,5	55,5	56,2	— 0,7
5	31	62	62,8	— 0,8
7½	9,1	68	68,2	— 0,2
10	7,2	72	71,2	+ 0,8
20	4,0	80	79,5	+ 0,5

Die Beobachtungsdaten sind einer nach den Messungen gezeichneten Kurve entnommen.

Wer gewohnt ist, Kapazitätsproben an Akkumulatoren anzustellen, wird mit der Übereinstimmung ausserordentlich zufrieden sein. Steigert man allerdings die Ströme noch um ein Mehrfaches über die hier aufgeführten höchsten Entladeströme, wie es die sogenannten Starkstromplatten der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft zulassen, so werden die Abweichungen grösser, und es bedarf zur guten Darstellung noch eines Korrektionsgliedes. Ich beschränke mich hier der Einfachheit wegen auf die aufgeführten Grenzen, da sie in der Praxis nur ausnahmsweise überschritten werden.

Durch Identifizierung unserer beiden Gleichungen erhalten wir also

$$\frac{\varphi(i)}{i} \cdot \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\, dt = a\, t^{-0{,}5}$$

oder

$$\frac{\varphi(i)}{i} = c, \text{ und } \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\, dt = \frac{a}{c}\, t^{-0{,}5}.$$

Mithin

$$\varphi(i) = c\, i,$$

d. h. $\varphi(i)$ ist i direkt proportional. Ferner wird

$$\int_0^t f(t)\, dt = \frac{a}{c}\, t^{0{,}5}.$$

Durch Differentiation ergiebt diese Gleichung

$$f(t) = \frac{a}{2c}\, t^{-0{,}5}$$

oder, da hier t mit τ vertauscht war,

$$f(\tau) = \frac{a}{2c\sqrt{\tau}}.$$

Somit gelangen wir zu dem allgemeinen Ausdruck:

$$E_t = E_{max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) i\, dt \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

dessen Konstanten nach Gleichung 3) aus Entladeproben mit konstanten Strömen für jeden Akkumulator leicht zu bestimmen sind.

Kann man dann bei Entladungen mit variabelem Strom i als Funktion von t darstellen, so liese sich versuchen, die Integration direkt auszuführen. Dieser Fall wird aber in der Praxis wohl selten oder niemals vorkommen. Nur für Entladungen mit intermittierenden, im übrigen aber konstanten Strömen wird man sich daher der direkten Integration für die einzelnen Intervalle bedienen. Im übrigen muss man die Entladung in eine grössere Zahl kleiner Teilentladungen zerlegen, die durch dieselben hervorgerufenen Einzelwirkungen besonders berechnen und summieren, um so zu einem für die Praxis völlig ausreichenden Näherungswert zu gelangen.

Ich habe eine Anzahl von Beispielen durchgerechnet und stets sehr befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchen erhalten.

In der Praxis stellt sich dann die Aufgabe stets so, dass eine bestimmte Beanspruchung gegeben ist, und nach der Grösse des Elementes gefragt wird, welches für dieselbe ausreicht.

Man wird zu dem Zwecke von der zu benutzenden Plattensorte die Konstanten E_{max} und a zunächst etwa für 1 Quadratdezimeter Oberfläche bestimmen; für n qdcm wird dann E_{max} n mal so gross, während a, welches durch die Stromdichte bestimmt wird, für n qdcm n mal so klein ausfällt, so dass, wenn E'_{max} und a' auf 1 qdcm bezogen waren, für ein Element mit n qdcm Plattenoberfläche die Gleichung besteht:

$$0 = n\, E'_{max} - \int_0^t i\, dt - \frac{a'}{2n} \int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}}\, dt.$$

Man hat dann zunächst aus der gegebenen Beanspruchung

$$\int_0^t i\, dt = B \text{ und } \frac{a'}{2} \int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}}\, dt = C$$

zu berechnen; setzt man ferner $E_{max} = A$, so ergiebt sich algebraisch

$$n = \frac{1}{2} \frac{C}{A} \pm \sqrt{B + \frac{1}{4}\left(\frac{C}{A}\right)^2}$$



Da sämtliche Grössen in dieser Gleichung stets positiv sein müssen, so gilt, wie man sofort sieht, nur das + Zeichen vor dem Wurzelausdruck.

Hiermit ist die Zahl der Quadratdezimeter-Plattenoberfläche, welche das Element besitzen muss, bestimmt, und wir wählen das nächstgrössere Element unserer Preisliste. — —

Werfen wir nun zum Schluss noch einmal einen Blick auf die Gleichung

$$E_t = E_{\max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{t}}\right) i\,dt,$$

so ist offenbar die Kapazitätsgrenze des Akkumulators stets erreicht, wenn $E_t = 0$ wird. Dies kann bei passender Wahl der Stromstärken mehrere Male nach einander eintreten, ohne dass wir die Stromrichtung geradezu umkehren, oder zu laden brauchen. Im Übrigen ändern wir für die Gleichung nichts, wenn wir gelegentlich den Strom im Sinne der Ladung durch das Element schicken. Wir müssen uns nur hüten, die Ladung so weit zu treiben, dass eine merkliche Gasentwicklung an den Platten auftritt. Machen Sie das Experiment und beobachten Sie das Auftreten der Gasentwickelung, so werden Sie finden, dass dieselbe stets zu einer Zeit beginnt, für welche der Ausdruck unter dem Integralzeichen verschwindet und $E_t = E_{\max}$ wird. Unterbrechen Sie jetzt den Strom für längere Zeit, so müssen Sie nach dem Wiedereinschalten des Ladestromes bis zur erneuten Gasentwickelung einige Zeit laden. Die Ladeerscheinungen werden dann denen der Entladung ganz analog, und wir könnten ganz dieselben Betrachtungen wie vorhin für die Ladung anstellen, wenn wir von einem völlig entladenen Akkumulator ausgehen, was zu der Gleichung

$$L_t = L_{\max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{t}}\right) i\,dt$$

führen würde, worin i im umgekehrten Sinne zu zählen ist, während $L_{\max}$ eine Konstante und L_t die zur Zeit t bestehende Aufnahmefähigkeit des Akkumulators bedeutet. Der Zeitpunkt für den Eintritt der Gasentwickelung charakterisiert sich dann durch die Gleichung

$$L_t = 0.$$

Für die Ladung mit konstantem Strom bis zur Gasentwickelung erhalten wir daher

$$0 = L_{\max} - it - ai\sqrt{t}$$

M. H.! Die Vorgänge im Akkumulator sind verhältnismässig kompliziert. Das zu elektrolysierende schwer lösliche Salz befindet sich in dicken über einander gelagerten Schichten in den sehr porösen Elektroden selbst eingebettet. Um die Vorgänge zu verstehen, werden wir gern Analogien bei der leichter zugänglichen Elektrolyse einfacher Lösungen mit einfachen glatten Elektroden suchen. Denken Sie sich nun eine Kupfersulfatlösung, aus welcher Kupfer auf blanke Kupferplatten niedergeschlagen wird, und denken Sie sich jede mechanische Bewegung des Elektrolyten möglichst vermieden, sei es durch Zusatz von Gelatine oder Glaspulver oder auch nur dadurch, dass man dafür sorgt, dass verdünntere Partien stets über der dichteren Lösung geschichtet bleiben, so werden wir eine Zeitlang Kupfer glatt ausfällen, bis der Zeitpunkt eintritt, in welchem die Gasentwickelung beginnt und das Kupfer schwammig ausfällt. Man kann diesen Vorgang mit der Ladung eines Bleiakkumulators vergleichen und die soeben hierfür gefundene Gleichung auch auf eine solche Elektrolyse anzuwenden versuchen.

Ohne Sie mit den Details aufzuhalten, möchte ich nur kurz bemerken, dass $L_{\max}$ hier offenbar eine relativ grosse Zahl wird, da man mit sehr schwachem Strom viel Kupfer niederschlagen kann, ehe die Gasentwickelung beginnt. Ebenso wird a sehr gross, denn a steht im umgekehrten Verhältnis zur Oberfläche der Elektrode, welche bei der blanken Kupferplatte ausserordentlich viel kleiner ist, als bei der porösen Bleiplatte. Elektrolysiert man nun mit Stromdichten, wie wir sie in Bezug auf den Säurequerschnitt im Akkumulator gewohnt sind, (etwa von der Grössenordnung 1 Ampère pro qdc), so wird für it nichts Wesentliches geändert; es wird höchstens kleiner als bei der mit festem Bleisulfat erfüllten Akkumulatorenplatte ausfallen. Wir können daher it den anderen beiden grossen Gliedern gegenüber vernachlässigen und erhalten

$$0 = E_{\max} + ai\sqrt{t}$$

oder

$$i\sqrt{t} = \text{Konst.}$$

eine Gleichung, die bereits Herr Carl Ullmann, wie ich aus der vorletzten Nummer der Zeitschrift für Elektrochemie ersehe, direkt aus seinen Versuchen gefunden hat.

Vorsitzender: M. H.! Ich darf der Interprete Ihres Dankes für Herrn Liebenow sein. Ich frage, ob zur Sache das Wort genommen wird.



Prof. Nernst: Ich habe Schwierigkeiten gehabt, der hochinteressanten mathematischen Entwicklung zu folgen. Ich würde mir die Frage erlauben, ob man nicht zu der gleichen Formel kommt, wenn man den betreffenden Folgerungen einfach ein mechanisches System zu Grunde legt. Denken wir uns ein Gefäss, das mit Flüssigkeit gefüllt ist und lassen in einem gewissen Niveau eine Ausflussöffnung. Dieses Gefäss kommuniziert durch ein Rohr mit einem zweiten Gefäss, das im Gleichgewichtszustand ebenso voll sein wird. Fliesst das erste Gefäss aus, so hinkt das zweite Gefäss nach. Es würde der Inhalt des einen Gefässes der disponiblen, der des zweiten der latenten Kapazität entsprechen. Es würde die Betrachtung dieses viel einfacheren mechanischen Systems vielleicht zu derselben Formel führen.

Vorsitzender: Wird weiter das Wort gewünscht?

Es ist vielleicht gut noch darauf hinzuweisen, dass die physikalische Ursache dieser Erscheinung in der Diffusion liegt. Es braucht bloss beachtet zu werden, dass der Akkumulator, der sehr schnell geladen wird, eine sehr starke Konzentrationsverschiedenheit der Säure an den Platten entwickelt. Diese gleicht sich durch Diffusion aus. Wenn man diesen physikalischen Vorgang einsetzt, so würde man durch entsprechende Rechnung ebenfalls dasselbe Resultat erhalten.

Liebenow: In der vorigjährigen Versammlung habe ich mir erlaubt, auf ein Experiment hinzudeuten, welches auf die Vorgänge bei der Entladung einiges Licht wirft. In einem Kasten aus Bleiblech war gleichsam als Fenster eine durchweg poröse Bleischwammplatte eingelötet. Der Kasten stand in einem grösseren Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure und war inwendig gleich hoch mit derselben Säure gefüllt. Im Innern war ferner eine Bleisuperoxydplatte in der Säure aufgehängt. Ein konstanter Strom wurde dann im Sinne der Entladung durch die Platten geschickt und die Potentialdifferenz der Bleischwammplatte gegen eine in die innere Säure, sowie gegen eine zweite in die äussere Säure eingetauchte Normalelektrode beobachtet. Die Bleischwammplatte entlud sich dann zunächst einseitig und es entstand nach der einseitigen Entladung zwischen der inneren und äusseren Säure eine Potentialdifferenz von mehr als $2^1/_2$ Volt, ein Zustand, der stundenlang anhielt, was unmöglich gewesen wäre, wenn die Flüssigkeit im Innern der Platte noch sauer gewesen wäre. Als ich bei Wiederholung des Versuches die Säure im Kasten dauernd 12 cm höher hielt, als aussen, so dass beständig frische Säure durch die Poren der Bleischwammplatte hindurchsickerte, blieb die Potentialdifferenz klein. Es entstehen also im Innern einer solchen Platte Konzentrationsänderungen der Säure, die sich zwar durch Diffusion auszugleichen streben, die aber auf die Stromverteilung über das aktive Material einen bedeutenden Einfluss üben und die gelegentlich so stark werden, dass sich nichtleitende Schichten des Elektrolyts im Innern der Platte bilden, welche das ganze hinter ihnen liegende aktive Material zeitweise von der Beteiligung an der Stromerzeugung ausschliessen. Die Folge davon ist z. B., dass die Kapazität eines Akkumulators in Übereinstimmung mit meinen Gleichungen für sehr starke Ströme gegen Null konvergiert. Als ich obiges Experiment vor einigen Jahren angestellt hatte, habe ich versucht, mit Hilfe der Diffusionsgesetze die Erscheinungen zu verfolgen, wobei ich nicht einmal auf die Verengung der Poren durch das sich bildende Bleisulfat Rücksicht nahm. Aber so einfach die Sache anfänglich aussah, so kompliziert zeigte sie sich bei näherer Betrachtung, so dass ich den Versuch bald aufgab, meine Ansätze in ziffernmässig brauchbare Ausdrücke für variable Ströme zu entwickeln. Da aber die Praxis die Lösung dieser Aufgabe forderte, so suchte ich die Schwierigkeiten zu umgehen, und ich habe mir nur erlaubt zu zeigen, wie man, ohne auf den eigentlichen Kern der Sache einzugehen, zu praktisch brauchbaren Resultaten gelangen kann.

Vorsitzender: Wenn sich niemand mehr zum Worte meldet, dann bitte ich Herrn Dr. Coehn uns seinen Vortrag zu halten

ÜBER ELEKTRISCHE WANDERUNG VON COLLOIDEN.

Auf der letzten Naturforscher-Versammlung in Frankfurt erlaubte ich mir, einen Versuch zu zeigen, welcher beweisen sollte, dass in einer gefärbten Lösung der farbige Teil ein Elektrolyt sei. Aus dem Umstande, dass die gefärbte Flüssigkeit der Richtkraft des elektrischen Stromes folgte, sich zu der einen Elektrode hin bewegte, wurde auf das Vorhandensein gefärbter Ionen geschlossen.



Um das Stichhaltige dieses Beweises zu prüfen, wurde die Frage aufgeworfen: Unter welchen Bedingungen folgt eine frei bewegliche Substanz der Richtkraft des elektrischen Stromes?

Die zusammenfassende Antwort lautet: Sie bewegt sich dann zu der einen oder andern Elektrode, wenn sie selbst elektrische Ladung besitzt. Das aber ist zunächst nach den Anschauungen der Dissoziationstheorie der Fall bei den Ionen in der Lösung eines Elektrolyten. Sie sehen diesen ersten und bekanntesten Fall hier — in der Anordnung eines Vorlesungsversuches von Herrn Prof. Nernst — vor sich. Die farbige Lösung von Kaliumpermanganat befindet sich unterhalb der farblosen von Kaliumnitrat und man erkennt, wie die gefärbten MnO_4-Ionen von der Kathode fort und zur Anode hin wandern

Ein zweiter Fall ist gegeben, wenn wir in das gleiche U-förmig gebogene Glasrohr einen Nicht-Elektrolyten bringen. Sie sehen in diesem zweiten durch eine Thonwand in zwei gleiche Teile geteilten Rohr destilliertes, sehr schlecht leitendes Wasser. Um die Bewegung weithin sichtbar zu machen, schwimmt in jedem Schenkel eine gefärbte Glaskugel. Es ist bereits in kurzer Zeit erkennbar, wie das Wasser sich zur negativen Elektrode bewegt. Die Erklärung dieses auf G. Wiedemann und Quincke zurückzuführenden Versuches giebt Helmholtz. Durch den Kontakt der beiden heterogenen Stoffe muss sich an der Grenzfläche von Wasser und Glas eine elektrische Ladung ausbilden. Führen wir nun Elektroden in die Flüssigkeit ein, so wird, je nachdem der in die Flüssigkeit fallende Teil der Doppelschicht positiv oder negativ ist, diese geladene Schicht sich zur negativen oder positiven Elektrode hinbewegen und dabei durch Reibung die nächsten Teile, und wenn die Röhre eng genug ist, die ganze Flüssigkeit mitnehmen. Bringen wir also reines Wasser in ein enges Rohr, oder — was die gleiche Wirkung haben muss — in ein weiteres Rohr, in welchem sich ein Diaphragma mit seinen Kapillar-Röhren befindet, so sehen wir das Wasser als Ganzes fortgeführt. Faraday hat nun bereits gefunden, dass Wasser sich gegen alle Stoffe positiv ladet und es hat sich denn auch bei den Versuchen, welche G. Wiedemann und Quincke über diesen Gegenstand angestellt haben, gezeigt, dass Wasser stets zur negativen Elektrode geführt wird. Ein Nicht-Elektrolyt dagegen, der sich bei der Berührung mit Glas negativ ladet, musste in umgekehrter Richtung bewegt werden — ein Fall, der beim Terpentin realisiert ist.

Die Flüssigkeit ladet sich also in einem Sinne, die festen Wände der Kapillaren im andern Sinne. Würden daher diese beweglich gemacht werden, so würden sie sich im entgegengesetzten Sinne wie die Flüssigkeiten selbst bewegen. Diese Bedingungen sind gegeben, wenn feste suspendierte Teilchen in einer schlechtleitenden Flüssigkeit sich befinden. Wasser ladet sich gegen feste Körper, wie wir sahen, positiv; die in Wasser suspendierten Teile wandern also — negativ geladen — zur Anode. Terpentin dagegen ladet sich zumeist negativ, die darin suspendierten Teile wandern also zumeist — positiv geladen — zur Kathode.

Von den bisher genannten Stoffen, dissoziierten und nichtdissoziierten Krystalloiden wenden wir uns nunmehr zu den Colloiden, dieser — nach Grahams Ausdruck — andern Welt der Materie. Unsere Kenntnis von den colloidalen Substanzen lässt uns als Kriterium für den coloidalen Zustand ansprechen:

1) Hohes Molekulargewicht,
2) Langsame Diffusion,
3) Unmöglichkeit durch colloidale Membranen hindurch zu diffundieren.

Herr Dr. v. Euler und ich haben uns die Frage gestellt, wie Colloide sich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes verhalten. Frühere Untersuchungen darüber scheinen nicht zu existieren. Nur ist — wie das zuweilen geschieht — die Technik hier der Wissenschaft einen Schritt voraus, indem sie sich, wie wir gleich sehen werden, der elektrischen Fortführung von Colloiden in einem Fall bereits mit Vorteil bedient.

Colloide wie Tannin, Caramel, Stärke zeigen deutliche Wanderung unter dem Einflusse des Stromes und zwar wandern diese sämtlich zur Anode. Das dritte U-Rohr enthält — als aus der Entfernung am besten erkennbar — Caramel; hergestellt durch Schmelzen von Rohzucker und Aufnehmen der Schmelze in Wasser und wir erkennen bald eine deutliche Wanderung zur positiven Elektrode.

Damit übereinstimmend ist die Wanderung des Tannins, welches den erwähnten, von der Technik benutzten Fall darstellt. Auf der Überführung des Tannins durch den Strom beruht nämlich das elektrische Gerbverfahren. Wie Röver nachgewiesen hat, spricht das Verhältnis derjenigen Tanninmengen,



welche bei gleichem Arbeitsaufwand durch hydrostatischen Druck und derjenigen, welche durch die Elektricität durch die Poren des Leders fortgeführt werden können, bedeutend zu Gunsten des elektrischen Gerbverfahrens.

Unter den von uns untersuchten Colloiden befand sich auch Stärkelösung, die ebenfalls Wanderung zur Anode zeigte. Zunächst in dem Gedanken, den Vorgang besser sichtbar zu machen, wurde verdünnte Jodlösung bis zur Blaufärbung hinzugesetzt. Sie sehen hier vor sich die Wanderung der blauen Jodstärke. Haben wir aber hier wirklich die Wanderung eines Colloids? Nach den Untersuchungen von Professor Küster ist die Jodstärke keine Verbindung bestimmter Zusammensetzung und man könnte denken, dass nicht Jodstärke, sondern dass Jod-Ionen innerhalb der Stärkelösung wandern, diese in immer neuen Schichten blaufärbend. Der Versuch lehrt, dass dies nicht zutrifft. Denn wanderte nur Jod, so würde zwar an der Kathode die Erscheinung die gleiche sein, wie wenn die Jodstärke fortwanderte, an der Anode jedoch würde das Jod aus der blauen Schicht herauswandern und diese selbst unverrückt stehen bleiben. Wir sehen jedoch, wie ein deutliches Vorrücken der blauen Jodstärke zur Anode stattfindet.

Die Wanderung colloidaler Substanzen zur Anode führt dazu, darin ein Analogon zur Wanderung suspendierter Teile zu erkennen. Darnach würden Colloide durch den Kontakt mit dem stets positiv sich ladenden Wasser selbst negativ geladen, sich wie suspendierte Teile zur positiven Elektrode bewegen. Ob es jedoch gestattet ist, Colloide als suspendierte Teile aufzufassen, wogegen vor allem ihre Diffusionsfähigkeit, das Vorhandensein eines osmotischen Druckes spricht — darüber müssen weitere Untersuchungen Aufklärung geben.

Neben Colloiden, welche aus Nicht-Elektrolyten gebildet sind, kennen wir nun noch solche, bei welchen die Möglichkeit einer Dissoziation gegeben ist: die Colloide, welche aus Metall-Hydroxyden gebildet sind. Zunächst ist da zu bemerken, dass diese bisher niemals rein erhalten worden sind. Stellte man z. B. Eisenhydroxyd aus Eisenchlorid oder Eisenacetat dar, so liess sich durch Dialyse das Chlor oder die Essigsäure nicht völlig entfernen. Daher denn auch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche Sabanejeff aus Gefrierpunkts-Erniedrigungen machte, unzweifelhaft zu niedrige Werte ergeben haben müssen.

Wir haben uns zur Reindarstellung desselben Apparates bedient, den Sie hier vor sich sehen. Das durch Dialyse so viel wie möglich von Chlor befreite Eisenhydroxyd wird so eingeführt, dass an beiden Seiten sich eine Schicht von destilliertem Wasser darüber befindet. Die Anode besteht zur Bindung des anlangenden Chlors aus Silber. Um das Herabfallen des Chlorsilbers zu verhüten, hängt diese Anode innerhalb eines unten mit Pergament verschlossenen Glasrohres. Nach Verlauf einiger Zeit saugt man das Eisenhydroxyd wieder empor, spült das Rohr mit Wasser aus, erneuert die Silberelektrode und wiederholt den Vorgang so oft, bis die jedesmal zu prüfende Leitfähigkeit der Lösung keine bemerkenswerte Abnahme zeigt oder bis die nach der Dialyse noch sehr deutliche Chlor-Reaktion verschwindet.

Befinden sich jetzt in der Lösung nur Moleküle von colloidalem Eisenhydroxyd, so würde eine Verschiebung des ganzen gefärbten Teiles zur Anode eintreten. Statt dessen bemerkt man in allen Fällen ein Wandern in umgekehrter Richtung und zwar ein quantitatives Fortwandern der dunklen Schicht von der Anode und ein schnelleres Hinwandern einer heller gefärbten Schicht zur Kathode. Es wäre denkbar, dass in der Lösung ein Gleichgewicht besteht zwischen den grossen Molekülen des Colloids, kleineren eines Krystalloids und dessen Ionen; es bestände dann die zur Kathode wandernde gefärbte Schicht aus Eisen-Ionen. Die Entscheidung, ob dies zutrifft, können wir durch einen einfachen Versuch finden. Wandern Eisen-Ionen, so werden sie eine Pergament-Membran durchdringen, wandern Teile colloidaler Natur, so werden sie zurückgehalten werden. Der Versuch zeigt unzweifelhaft, dass die gefärbte Schicht die Pergament-Membran nicht durchdringt.

Wir haben also gesehen: Colloide wandern gleich wie suspendierte Teile in Richtung des negativen Stromes. Colloide aber, die ihrer Natur nach dissoziiert sein können, zeigen ein abweichendes Verhalten. Die wandernden Teile derselben sind jedoch nicht Ionen etwa spurenweise vorhandenen Krystalloids, sondern ebenfalls colloidaler Natur. Herr Dr. v. Euler und ich beabsichtigen die Arbeit über das Verhalten von Colloiden unter Einwirkung des elektrischen Stromes fortzusetzen und zwar zunächst in der Richtung, dass wir Colloide diffundieren lassen. Wir erhalten dabei die wirkende osmotische Kraft dividiert durch den Widerstand. Lassen wir nun in

entgegengesetzter Richtung elektrische Kraft wirken, so dass ein stationärer Zustand sich herstellt, so haben wir dabei die elektrische Kraft ebenfalls dividiert durch den Widerstand. Wir entnehmen daraus einen direkten Vergleich zwischen osmotischer und elektrischer Kraft und hoffen so eine vollständige Beschreibung des Phänomens, welches Sie in einigen Beispielen hier vor sich sahen, der Wanderung der Colloide geben zu können.

Vorsitzender: Besten Dank dem Herrn Vortragenden für seine Mitteilungen. Ich frage, ob hierzu das Wort gewünscht wird.

Ich kann vielleicht zu der Sache bemerken, dass hier die Quellungserscheinungen der Colloidalkörper beweisen, dass das Wasser in Berührung mit diesen Körpern auf einen weniger flüchtigen Zustand heruntergeht, dass das Wasser weniger leicht verdampfbar wird. Diese Erscheinung halte ich für eine reguläre Oberflächenerscheinung, für eine Bindung von Wasser durch die Oberfläche, und insofern würde die von Herrn Dr. Coehn gegebene Auffassung auch mit dieser Oberflächentheorie der Kollodialkörper ganz gut im Einklang stehen. Ich darf bei dieser Gelegenheit auch noch auf eine hergehörige Arbeit von Picton und Lindner hinweisen, die in dem Ramsay'schen Laboratorium gemacht worden ist, und die im Journal of the Chemical Society veröffentlicht wurde. In diesen Arbeiten sind interessante Übergangszustände zwischen colloidalen Körpern und den gewöhnlichen gelösten Körpern nachgewiesen worden, und es wäre interessant, zu sehen, wie sie sich nach diesem Verfahren verhalten.

Es fällt mir ein, dass das Molekulargewicht colloidaler Stoffe in einer von Linebarger angegebenen Methode mittels osmotischen Druckes durch eine Pergamentmembrane ermittelt werden kann.

Dr. Coehn: Auf die letzte Bemerkung des Herrn Prof. Ostwald möchte ich erwidern, dass durch Dialyse das Chlor nicht völlig aus dem Eisenhydroxyd zu entfernen ist. Man vermutet daher das Vorhandensein einer Verbindung von Eisenchlorid und Eisenhydroxyd. Eine Molekulargewichtsbestimmung also mit Hilfe des osmotischen Druckes in einer mit Pergament verschlossenen Zelle würde das Molekulargewicht dieser Verbindung, nicht dasjenige des reinen colloidalen Hydroxyds ergeben.

Vorsitzender: Es kommt wohl nicht darauf an, ob das Chlor drinnen bleibt oder diffundiert ist, sondern dass durch die angewandte Membrane nur der Colloidkörper, ob er chlorhaltig ist oder nicht, zurückgehalten wird und seinen osmotischen Druck ausübt, die vorhandenen Krystalloidkörper aber nicht.

Wird das Wort weiter gewünscht?

Es ist dies nicht der Fall.

Dann muss ich Ihnen mitteilen, dass der Vortrag des Herrn Dr. Weizmann telegraphisch abgemeldet worden ist. An seiner Stelle möchte ich Herrn Dr. Lessing das Wort geben, welcher wünscht, Ihnen ein interessantes Kohlenfabrikat zu demonstrieren.

Dr. Lessing: Die verschiedenen gestrigen und heutigen Demonstrationen und Vorträge haben wohl zur Genüge bewiesen, welche Umwälzungen die Einführung der Elektricität in eine ganze Reihe bisher rein chemischer Betriebe hervorzurufen im Begriffe steht, und da die Wahl der hierfür benötigten Anoden von besonderem Einfluss auf die Rentabilität der Fabrikation ist und häufig überhaupt nur durch passende Anoden die eine oder die andere Fabrikation möglich wird, dürfte es für die verehrten Anwesenden von Interesse sein, ein besonderes Material hier vorgeführt zu sehen.

Als Anodenmaterial wird für die chemische Grossindustrie fast ausschliesslich Kohle angewandt. Am besten hat sich bis jetzt gegen Chlor die aus den Gasanstalten gewonnene Retortenkohle bewährt, doch ist solche nicht in grossen, gleichmässigen Stücken regelmässig zu beziehen und erfordert deren Bearbeitung sehr viele Mühe und Kosten.

Die aus gemahlenem Retortencoaks unter Zusatz von Theer als Bindemittel hergestellten, stark gepressten und geglühten Kohlen sind gegen Chlor nur kurze Zeit haltbar und verunreinigen durch abfallende Stücke häufig die Bäder.

Nach jahrelangen Proben ist es mir nun gelungen, eine Kohle herzustellen, die durchaus geschmolzen und zusammengesintert ist, einen stahlhellen Klang, völlig krystallinisches Gefüge hat und so hart ist, dass sie Glas mit Leichtigkeit ritzt wie Diamant. (Proben durch Klingen und Schneiden.)

Es ist von unserm verehrten Herrn Vorsitzenden erwähnt worden, wie durch das Zusammengehen der Wissenschaft und Technik immer weitere Erfolge erzielt werden. Wenn ich mit diesen Angaben der Technik einen Dienst leisten konnte, so freue ich mich, auch mit meinen Kräften dem Ausbau der Elektrochemie etwas dienen zu können.

Die ausgelegten Proben stehen den Herren gerne zur Verfügung.



Vorsitzender: Wir sind dem Herrn Vortragenden für seine Demonstration sehr dankbar. Wird das Wort zur Diskussion über die Mitteilung gewünscht? Es ist dies nicht der Fall. Ich glaube wohl, dass ich in Dr. Lessings Namen sprechen darf: er hat mir für mein Laboratorium solche Kohlen zur Verfügung gestellt und ist bereit auch jedem anderen Laboratorium damit zu dienen.

Dr. Lessing: Wenn die Herren nur anzugeben die Güte haben wollen, welche Dimensionen die Kohlen haben sollen. Die Länge macht gar keine Schwierigkeit. Sie können 1,70 bis 1,80 lang sein, nur sind die Breite und die Dicke einigermassen beschränkt.

Vorsitzender: Wir kommen nun zu dem Vortrag des Herrn Prof. Graetz

ÜBER EIN ELEKTROCHEMISCHES VERFAHREN, UM WECHSELSTRÖME IN GLEICHSTRÖME ZU VERWANDELN.

Die Aufgabe, die positiven und die negativen Stromteile von Wechselströmen zu trennen und sie entweder getrennt in verschiedenen Leitungen, oder gemeinschaftlich in derselben Leitung nach gleicher Richtung zu senden, ist sowohl bei einer Reihe von wissenschaftlichen Messungen, als auch insbesondere bei der jetzt immer mehr eingeführten Benutzung des Wechselstromes in der Elektrotechnik von Wichtigkeit. Gelöst wird diese Aufgabe bei wissenschaftlichen Anwendungen bisher durch die Anwendung von Disjunktoren, bei denen aber bekanntlich eine Hauptschwierigkeit in der Erhaltung konstanter Drehungsgeschwindigkeit liegt. Im Grunde dieselbe Methode, nämlich die Benutzung von rotierenden Kommutatoren, wird auch in der Elektrotechnik zuweilen angewendet. Gewöhnlich aber bewirkt man dort die Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom auf ganz indirektem Wege und nur mit erheblichen Verlusten an Energie, indem man einen Wechselstrommotor und eine Gleichstromdynamo auf dieselbe Axe setzt, von dem Wechselstrom den Motor und damit die Dynamomaschine treiben lässt, und von der letzteren den Gleichstrom abnimmt. Der erzeugte Gleichstrom besteht dabei in keiner Weise aus den Teilen des Wechselstroms, sondern ist ein ganz anderer, mit beliebig anderen Spannungs- und Stromverhältnissen.

Auf eine wesentlich andere und zwar einfachere und ebenso sichere Art lassen sich aber diese Aufgaben lösen durch Zuhilfenahme der Polarisationseigenschaften des Aluminiums. Es ist schon lange bekannt,[1]) dass eine elektrolytische Zelle, in welcher die eine Elektrode aus Aluminium besteht, eine ausserordentlich starke Schwächung eines hindurchgeschickten Stromes bewirkt, wenn die Aluminiumelektrode die Anode ist und an ihr Sauerstoff auftritt, während sie keine erheblichen Stromänderungen verursacht, wenn die Aluminiumelektrode die Kathode ist. Die Ursache dieser Erscheinung wurde auf die Bildung eines sehr schlecht leitenden Oxyds an der Anode geschoben,[2]) also auf einen Übergangswiderstand, während wahrscheinlicher eine Art von Kondensatorwirkung zwischen der Elektrode und der Flüssigkeit, also eine Art von dielektrischer Polarisation, zum Unterschied von der gewöhnlichen elektrolytischen Polarisation, die richtigere Erklärung bietet.[3]) Die Begründung dieser letzteren Ansicht liegt darin, dass eine jede solche Zelle einer ganz bestimmten (mit der Stromdichte wachsenden) elektromotorischen Kraft das Gleichgewicht hält, nämlich, nach meinen Messungen, von 22 Volt bei sehr geringer Stromdichte, so dass Ströme von geringerer Spannung überhaupt nicht durch die Zelle gehen, Ströme von grösserer Spannung aber so, als ob diese Spannung um den Betrag von 22 Volt vermindert wäre. Wollte man einen Übergangswiderstand annehmen, so müsste dieser der vorhandenen Stromstärke umgekehrt proportional sein, was nicht wohl interpretirbar ist. Gegen die Annahme einer gewöhnlichen elektrolytischen Polarisation spricht, abgesehen von der aussergewöhnlichen Grösse derselben, der Umstand, dass auch unmittelbar nach der Unterbrechung des ladenden Stromes eine Polarisation von annähernd diesem hohen Betrag nie zu finden ist. Die beobachtbaren bleibenden Polarisationen halten sich um den Betrag von 1 Volt herum. Eine Kondensatorwirkung dagegen würde sowohl die Grösse der vorhandenen Gegenkraft, wie das Aufhören derselben nach Stromöffnung erklären.

[1]) Buff, Lieb. Ann. 102, p. 296, 1857. Ducretet J. de phys. 4, p. 84, 1875.

[2]) Beetz, Wied. Ann. 2, p. 94, 1877.

[3]) Streintz, Wied. Ann. 32, p. 116, 1887; 34, p. 751, 1888.

Durch eine Reihe von solchen Zellen, hintereinander geschaltet, kann man daher einem primären Strom in der einen Richtung eine Gegenkraft entgegensetzen, welche der Anzahl der Zellen mal 22 Volt gleich ist. In dieser Richtung, nämlich in derjenigen, in welcher das Aluminium die Anode ist, geht dann von dem primären Strom, wenn seine Spannung kleiner als der genannte Betrag ist, kein mit einem empfindlichen Galvanometer messbarer Strom hindurch. In der entgegengesetzten Richtung aber ist der Strom durch die erzeugte Wasserstoffpolarisation nur wenig geschwächt (die Gegenkraft kann weniger als 1 Volt für jede Zelle betragen).

Die andere Elektrode der Zelle spielt keine wesentliche Rolle. Sie kann aus Platin oder einem anderen brauchbaren Metall bestehen. Ich habe gewöhnlich Kohlen genommen, wie sie in Bunsenschen Elementen gebraucht werden. Jedenfalls darf sie für die folgenden Zwecke nicht auch aus Aluminium bestehen. Die Flüssigkeit muss die Eigenschaft besitzen, an der Anode direkt oder durch sekundäre Prozesse Sauerstoff zu entwickeln. Es eignen sich also verdünnte Säuren und insbesondere Alaunlösungen (Natron- und Kalialaunlösungen) dazu. Man könnte solchen Zellen passend den Namen „Ventilzellen“ oder „Drosselzellen“ geben, da sie den Strom in der einen Richtung abdrosseln.

Sendet man nun durch eine solche Reihe von Zellen einen Wechselstrom hindurch, und wählt man die Zahl der Zellen so gross, dass die Anodenpolarisation die Spannung des Wechselstroms überwiegt oder mindestens ihr gleich ist, so sieht man, dass die positiven Stromteile, in welchen Aluminium Anode würde, alle nicht hindurchgelassen werden, und dass nur die negativen Stromteile hindurchgehen. Es sind also aus dem Wechselstrom die Stromteile einer bestimmten Richtung alle abgesondert, und es geht infolgedessen ein (unterbrochener) Gleichstrom durch die Leitung. Dieser Gleichstrom hat aber naturgemäss nur ungefähr die halbe Stärke des vorherigen Wechselstroms. Ein Verlust der halben Energie ist allerdings damit nicht verbunden. Da die positiven Stromteile gar nicht zu stande kommen, so ist zur Erzeugung des Stroms auch nur die halbe Energie notwendig.

Man kann schon in dieser Weise die Aluminiumzellen zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom benutzen. Doch dürfte eine solche direkte Benutzung mit erheblichen Missständen verbunden sein. Da die Stromteile der einen Art ganz ausfallen, so fliesst also der Gleichstrom nur in unterbrochener Weise, er hat in der Zeit der ersten halben Periode eine ansteigende, dann bis Null abnehmende Stromstärke. Dann fliesst in der zweiten halben Periode kein Strom und dann geht es wieder in gleicher Weise weiter. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter zeigt daher nur die halbe Stromstärke an. Wollte man Gleichstrommotoren oder Lampen mit diesen so transformierten Strömen betreiben, so würden sie nur die halbe Stromstärke ausnutzen, wenn sie für die ganze Stromstärke dimensioniert sind. Um also die Apparate mit voller Stromstärke zu betreiben, muss man sowohl den Stromerzeuger, wie auch die Apparate selbst, für die doppelte Stromstärke dimensionieren. Wollte man Akkumulatoren mit diesem so transformierten Strom laden lassen, so müsste man die doppelte Ladezeit benutzen, da die maximale Stromstärke in der einen Hälfte der Periode thatsächlich vorhanden ist, in der anderen Hälfte aber die Stromstärke Null herrscht. Es würde also bei dieser direkten Benutzung zwar an sich kein Verlust an Energie durch die Ausschaltung der negativen Stromteile stattfinden, aber doch eine Vergrösserung der Dimensionen aller Apparate auf das Doppelte oder bei Akkumulatoren die doppelte Ladungszeit notwendig sein und damit würden indirekt Verluste auftreten.

Man kann aber ebenso in einem zweiten Stromkreis die anderen Stromteile für sich auffangen, indem man eine zweite Batterie von solchen Zellen in umgekehrter Anordnung mit den Polen der Wechselstromquelle verbindet.

In Fig. 20 ist M die Wechselstromquelle, A und B sind solche Batterien aus Drosselzellen, die langen Striche bedeuten die Aluminiumelektroden, die kurzen die anderen Elektroden.

In dem Draht W fliessen die gleichgerichteten Stromteile der einen Art, in dem Draht W_1 die gleichgerichteten Stromteile der anderen Art. Die beiden Stromteile sind so getrennt und je durch einen besonderen Leiter gesendet. Der Apparat vertritt vollkommen einen Disjunktor und besitzt keine beweglichen Teile. Für jeden der beiden Zweige W und W_1 gilt aber das vorhin Gesagte, dass sie nur die halben Stromstärken führen.

Man kann aber endlich auch durch eine besondere Schaltung die beiden Stromteile durch denselben Draht nach derselben Richtung senden, so dass damit vollständig der Wechselstrom in pul-



sierenden Gleichstrom verwandelt ist. Zu dem Zweck schaltet man, wie in Fig. 21, an jeden Pol der Wechselstromquelle zwei entgegengesetzt geschaltete Batterien A_1 A_2 und B_1 B_2 nebeneinander, verbindet hinten die gleichnamigen Pole (A_1 mit B_1 und A_2 mit B_2) und verbindet diese endlich, bei G und H,

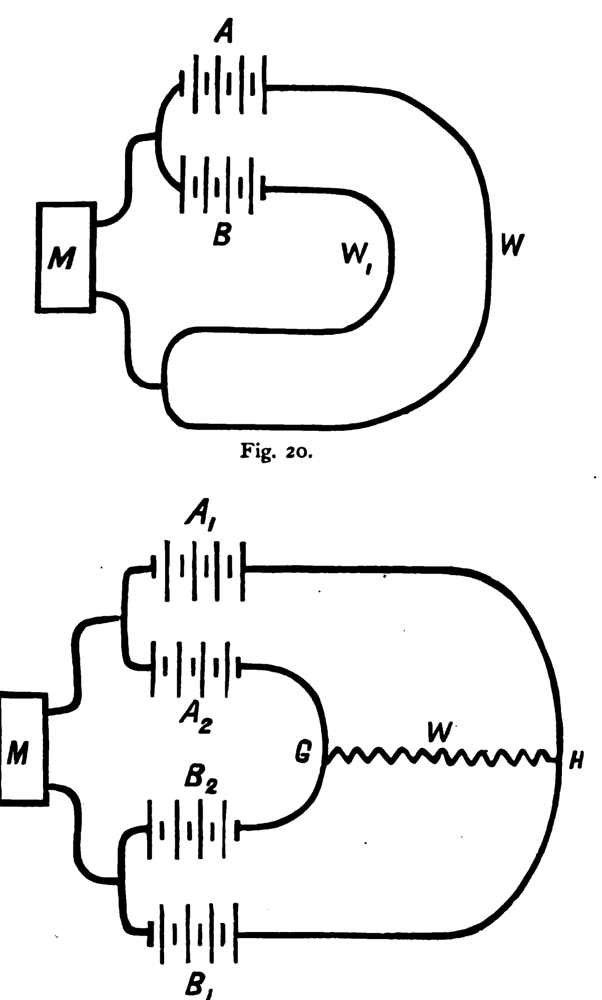


Fig. 20.

Fig. 21.

durch denjenigen Draht W, in welchem der Gleichstrom fliessen soll. Man sieht leicht, dass in dem Draht W stets ein gleichgerichteter Strom fliesst, welches auch die augenblickliche Stromrichtung des Wechselstroms sei. Denn wenn der obere Pol von M positiv ist, so geht der Strom von M über A_1 H G B_2 nach dem unteren Pol. Und wenn der untere Pol positiv ist, so geht der Strom über B_1 H G A_2 nach dem oberen Pol, also beide Male in der Richtung von H nach G. Hierbei ist nun der Strom im Draht G H nicht während der Dauer einer halben Periode unterbrochen, sondern es schliesst sich ein auf- und absteigender Teil des pulsierenden Gleichstroms direkt an den vorhergehenden an. Die Stromstärke in G H ist, bis auf die notwendigen Verluste, dieselbe, wie die Stromstärke des untransformierten Wechselstroms.

In der That konnte ich bei einer Schaltung dieser Art in dem Draht W von einer kleinen Wechselstrommaschine einen Gleichstrommotor treiben lassen, ich erhielt Galvanometerangaben und Kupferniederschläge ganz so, als ob die Stromquelle M nicht eine Wechselstrommaschine, sondern eine Gleichstrommaschine gewesen wäre.

Bei dieser Schaltung braucht man also weder eine Verdoppelung der Dimensionen noch eine doppelte Ladungsdauer, sondern erhält aus dem Wechselstrom bis auf die notwendigen Verluste direkt den Gleichstrom von derselben Spannung und derselben Stromstärke.

Was den Betrag der Energie anbetrifft, den man bei dieser Umwandlung von Wechselströmen in Gleichströme nach der letzten Anordnung verliert, so hängt dieser natürlich ab von dem Widerstand der Zellen einerseits und von dem Verhältnis der Grösse der Polarisationen in beiden Richtungen des Stromes, also auch von der Natur der zweiten Elektrode. Der Widerstand der Zellen kann durch Vergrösserung der Querschnitte auf beliebig kleine Beträge hinuntergebracht werden. Da die Polarisation in der einen Richtung unter Umständen etwa 25 bis 30mal so gross ist, wie die in der anderen Richtung, so erkennt man leicht, dass man auf diese Weise bei genügend grossen Zellen bis zu 93 % der Energie des Wechselstroms in Gleichstromenergie umwandeln kann.

Ich möchte noch bemerken, dass das Prinzip dieser Methode, die ich schon vor 4 Jahren probiert habe, zunächst mit geringem, im vorigen Jahr aber mit vollem Erfolge, gleichzeitig, wie mir nach meiner ersten Veröffentlichung darüber mitgeteilt wurde, auch von den Akkumulatorenwerken Pollak gefunden worden ist und von diesen zum Teil durch Patente geschützt worden ist, so dass zu hoffen und zu wünschen ist, dass die Methode, die ich nur in kleinem Massstab probieren konnte, sich auch im Grossen bewähren wird.

Ich möchte Ihnen zum Schluss durch ein Experiment die Wirkungsweise dieser Zellen veranschaulichen. Eine Wechselstrommaschine steht mir hier nicht zur Verfügung. Ich will also nur zeigen, dass, wenn der Strom dieser Gleichstrommaschine

von 65 Volt, der durch die Zelle transformiert ist, kommutiert wird, dass dann ein Galvanometer, welches in den Zweig *G H* eingeschaltet ist, parallel zu 0,01 Ohm, doch immer nach derselben Seite ausschlägt. (Demonstration.)

Vorsitzender: Mit dem Dank für Herrn Graetz verbinde ich die Frage, ob zu diesen Mitteilungen das Wort gewünscht wird.

Dr. Askenasy: Ich erlaube mir im Anschluss an die Mitteilungen des Herrn Vorredners darauf hinzuweisen, dass die Versuche des Herrn Charles Pollak in Frankfurt a. M. über diesen Gegenstand bereits bis in das Jahr 1895 zurückdatieren und ihm bereits Ende 1895 Patente im Auslande erteilt worden sind. Im Deutschen Reiche ist die Patentierung vor wenigen Wochen erfolgt. Herr Pollak ist bei seinen Versuchen aber erheblich weiter gekommen als Herr Prof. Graetz; er hat alkalische Lösungen verwandt und es ist ihm gelungen mit nur einer einzigen Zelle Stromdurchgang bei einer Spannung von 110 Volt aufzuhalten, während Herr Prof. Graetz nur bis ca. 30 Volt gekommen ist. Die Versuche sind in grösserem Maasstabe angestellt worden und es sind Gleichstrom-Elektromotoren und Gleichstrom-Bogenlampen mit auf diese Weise umgeformtem Strome aus dem städtischen Wechselstromnetz in Frankfurt betrieben worden. Eine Ausführung der Versuche in grösserem Massstabe musste vorläufig unterlassen werden, da erhebliche Mengen Aluminium von genügender Reinheit nicht erhältlich waren und die Reinheit des Aluminiums die erste Vorbedingung für die Konstruktion eines dauerhaften derartigen Umformers darstellt. Ich möchte Herrn Prof. Graetz fragen, ob er in dieser Beziehung Erfahrungen gesammelt hat.

Prof. Graetz: Ich habe die technischen Nebenfragen nicht studiert, ich habe die Methode nur für kleine Ströme angewendet. Für sehr starke Ströme und Dauerbetrieb habe ich keine Erfahrungen damit gemacht.

Ingenieur Liebenow: Ich möchte nur im Anschluss hieran ein Experiment erwähnen, das vor mehreren Jahren Professor Mengarini in Rom im Laboratorium der Akkumulatorenfabrik A. G. zu Hagen zeigte, welches in einer italienischen Zeitschrift beschrieben, aber bei uns nicht bekannt geworden ist. Prof. Mengarini verband den einen Pol einer Wechselstrommaschine mit einer grösseren in verdünnter Schwefelsäure stehenden Bleiplatte, während der andere Pol in einen dünnen Platindraht endete. Wurde letzterer mit seiner Spitze in die Säure getaucht, so wurde die Spitze glühend und sobald die Spitze glühte, ging ein pulsierender Gleichstrom durch das System. Prof. Mengarini war geneigt, hier eine grosse thermoelektrische Kraft zu vermuten, welche etwa 64 Volt haben sollte. Ich glaubte jedenfalls dieses Experiment hier erwähnen zu dürfen.

Vorsitzender: Eine thermoelektrische Kraft liegt schwerlich vor, nur die Widerstandshitze, darüber ist man ja im Klaren. Ich glaube, mich zu erinnern, dass ein Patent Ferranti vorliegt, wo es sich um die Sicherheit gegen das Durchschlagen hochgespannter Wechselströme mittels dieser Erscheinung handelt. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass derartige unipolare Leitungen in vielen Fällen bekannt sind. Konzentrierte Schwefelsäure und Seife sind z. B. Stoffe, welche den Strom nur einseitig durchlassen.

Dr. Correns: Ein ähnliches Prinzip mit Induktionsrollen wurde 1888 oder 1889 von Siemens & Halske für Bergwerke, speziell für Gesteinbohrer angewendet, indem ein Elektromagnet, durch einen Stromkreis erregt, in einer darübergeschobenen Induktionsspule nur die eine Polarität des Wechselstromes durchlassen sollte. Es wurde auch dies System in verschiedenen Zeitungen damals publiziert. Die Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom mit diesen Aluminiumelektroden liesse sich auch mit vollständig gleichem Effekte durchführen ohne Pulsieren des Stromes, wenn man statt zweiphasige, mehrphasige Ströme benutzt und entsprechend viele Anordnungen parallel schaltet. Auf diese Weise muss man ja die Sinuskurven, die nach oben geklappt sind, fast wie beim Kommutatorgleichstrom absolut gleichlaufend bekommen, was beim Laden von Akkumulatoren wünschenswert ist, denn mit pulsierendem Gleichstrom lassen sich schwer Akkumulatoren laden, weil er immer auf 0 heruntergeht, während nach oben erwähnter Anordung der erzeugte Gleichstrom nicht auf Null heruntergeht; wenn er auch etwas pulsiert, einen Akkumulator kann man doch mit laden.



Ingenieur Liebenow: Ich möchte mich nur gegen den letzten Punkt aussprechen. Meine Versuche liefern den Gegenbeweis. Ob der Strom fortwährend in kleinen Stössen auftritt, das ist dem Akkumulator gleich, wenn er nur immer Stösse bekommt.

Dr. Correns: Nur mit kleinem Nutzeffekt, denn die Spannung darf nicht unter die Spannung des Akkumulators sinken.

Ingenieur Liebenow: Ich verstehe nicht, warum der Nutzeffekt schlecht sein soll. Der schnell pulsierende Gleichstrom wirkt wie konstanter Strom.

Vorsitzender: Herr Dr. Correns legt den Ton auf die Änderung des Potentials. So lange das Potential dasjenige des geladenen Akkumulators nicht erreicht, ist der entsprechende Teil des Stromes nutzlos.

Prof. Nernst: Ich wollte mir die Anfrage erlauben, da durch diese Akkumulatoren Gleichstrom fliessen soll, welches sind die elektrolytischen Prozesse, die sich hier abspielen?

Vorsitzender: Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff, wir bekommen an einer Elektrode konstante Wasserstoffentwicklung und an der anderen konstante Sauerstoffentwicklung.

Prof. Graetz: An der Aluminiumelektrode tritt dauernd Wasserstoff auf, an der anderen Sauerstoff. Wahrscheinlich mit 5 % Knallgas gemischt.

Prof. Nernst: Dann ist doch ein ungeheurer Energieverlust in der Zelle.

Dr. Correns: Ein Zwanzigstel Verlust wegen der sehr grossen Spannung, ein Volt gegenüber den zwanzig Volt.

Vorsitzender: Ich möchte nochmals eine kleine nicht programmmässige Bemerkung machen, Herr Dr. Engelhardt, Vorstand der elektrochemischen Abteilung von Siemens & Halske, hat einige Proben von elektrolytischem Nickel, das unter der Einwirkung eines Magnets abgeschieden wurde, und an denen die Kraftlinien sichtbar sind, Ihnen mitgebracht, die ich während des nächsten Vortrags zum Kursieren bringen möchte. Er wünscht keinen Vortrag darüber zu halten und es sollen diese Proben nur zur Anschauung gebracht werden.

Wir kommen dann zum letzten Vortrag. Ich bitte Herrn Dr. Salomon das Wort zu nehmen

ÜBER EINE GALVANOMETRISCHE TITRIERMETHODE.

Eine Untersuchung, die ich während der letzten Semester auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst im Göttinger Institut für Elektrochemie ausgeführt habe, hatte zu dem Resultat geführt, dass sich die Intensität des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet, theoretisch exakt berechnen lässt aus der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles in der Flüssigkeit, dem Diffusionskoeffizienten und der polarisierenden Kraft. Die Grundzüge der Theorie des Reststromes habe ich bereits im Dezember vorigen Jahres in Nr. 12 der Zeitschrift für Elektrochemie veröffentlicht und dort auch schon kurz über die experimentelle Prüfung der Theorie berichtet. Eine eingehende Untersuchung über den gleichen Gegenstand bildet den Inhalt meiner Inauguraldissertation und wird in nächster Zeit veröffentlicht werden. Hier darf ich mich wohl damit begnügen, das Endresultat der theoretischen Betrachtungen anzugeben. Es hatte sich unter Benutzung der Theorie der Diffusion in Wasser gelöster Elektrolyte und der Theorie der Konzentrationsketten, wie sie von Nernst in den letzten Jahren entwickelt worden sind, folgender Ausdruck für die Berechnung der Intensität des Reststromes ergeben:

$$J = c \cdot a \cdot k \left\{ \frac{10^{\frac{E}{0{,}058}} - 1}{10^{\frac{E}{0{,}058}} + 1} \right\}.$$

Hierin bedeutet c die Konzentration der Metallionen in der Lösung, E die polarisierende Kraft, k die Widerstandskapazität des Gefässes und a eine von der Natur des Metalles abhängige Konstante, die sich berechnet aus der Gleichung:

$$a = \frac{0{,}02375 \cdot 10^6 \cdot u}{\varepsilon}.$$

u ist die Beweglichkeit des Metallions, ε das elektrochemische Äquivalent.



In der schon erwähnten kurzen Veröffentlichung in der Zeitschrift für Elektrochemie hatte ich bereits die Resultate einiger Versuche mitgeteilt, die zur experimentellen Prüfung der Theorie angestellt waren. Es muss zwar ohne weiteres zugegeben werden, dass von einer genauen quantitativen Bestätigung der Theorie durch diese Versuche nicht gesprochen werden kann, trotzdem aber mussten meiner Ansicht nach die mitgeteilten Tabellen für einen kritischen Leser überraschend sein. Denn wenn Sie bedenken, dass es hier zum ersten Male gelungen ist, eine Stromintensität in absolutem Masse aus Daten zu berechnen, die den verschiedensten Gebieten der Physik entnommen sind, nämlich den Gasgesetzen und den Leitfähigkeiten der Ionen, so kann man selbst bei Abweichungen von 30—50% noch von bemerkenswerter Übereinstimmung sprechen, zumal die Versuchsschwierigkeiten recht erhebliche waren. Im Laufe der Untersuchungen ist es nun aber möglich geworden, die erwähnten Abweichungen zum grössten Teil theoretisch zu erklären und demgemäss durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen mehr oder weniger zu beseitigen. Ich habe hier eine Tabelle angeschrieben, welche die Resultate von Versuchen enthält, die mit einer Lösung von Quecksilbernitrat in Kaliumnitrat zwischen Quecksilberelektroden angestellt worden sind. Dieses System erwies sich als ganz besonders geeignet für die Prüfung der Theorie wegen der Präzision der Einstellung und der Konstanz der Elektroden. Die Konzentration des Merkuronitrats betrug $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ g Mol. pro Liter. Wenn Sie die unter „J beob." aufgeführten Werte mit den unter „J ber." verzeichneten vergleichen, so sehen Sie in der That, dass hier eine Übereinstimmung besteht, wie sie wohl vorzüglicher kaum gewünscht werden kann.

E	J beob.	J ber.
0,0034	$2{,}65 \cdot 10^{-7}$	$2{,}40 \cdot 10^{-7}$
0,0102	7,47 „	7,29 „
0,0171	12,86 „	11,93 „
0,0342	21,58 „	21,54 „
0,0513	29,05 „	28,07 „
0,0684	31,54 „	31,97 „
0,0875	34,86 „	34,31 „
0,1026	35,27 „	35,28 „
0,1368	35,69 „	36,17 „
0,1710	37,26 „	36,41 „
0,2052	36,51 „	36,52 „
0,2394	36,53 „	36,52 „
0,2736	36,50 „	36,52 „
0,3078	39,42 „	36,52 „

Ein Blick auf die Tabelle zeigt Ihnen sofort ein eigentümliches Verhalten des Reststromes: Er gehorcht nämlich nicht dem Ohm'schen Gesetz. Bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften besteht annähernde Proportionalität zwischen Stromintensität und elektromotorischer Kraft. Sehr bald aber wächst der Strom bedeutend langsamer als die polarisierende Kraft, um schnell zu einem konstanten Grenzwert zu konvergieren. Dies geht ja auch klar aus der Formel

$$J = a \cdot c \cdot k \left\{ \frac{10^{\frac{E}{0{,}058}} - 1}{10^{\frac{E}{0{,}058}} + 1} \right\}$$

hervor. Der Ausdruck in der Klammer nähert sich mit steigendem E dem Grenzwert 1, und zwar findet diese Annäherung logarithmisch statt. Wir haben also bei höherer elektromotorischer Kraft einfach

$$J = a \cdot k \cdot c.$$

Es ist also dann der Reststrom nur noch abhängig von der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles (a und k waren ja durch die Versuchsbedingungen gegebene Konstanten), und zwar besteht direkte Proportionalität zwischen Stromintensität und Konzentration.

Auf dieser Beziehung basiert die galvanometrische Titriermethode, die ich Ihnen nach dem Vorhergesagten mit wenigen Worten erläutern kann. Zur Vereinfachung halte ich mich gleich wieder an ein bestimmtes Beispiel. Die Verallgemeinerung ergiebt sich dann von selbst.

Ich habe hier in der Bürette eine Lösung von Silbernitrat, deren Konzentration ich bestimmen will. Als Normalflüssigkeit wähle ich Chlorkalium in $^1/_{100}$ normaler Lösung. Von dieser Lösung bringe ich eine genau bestimmte Menge, etwa 20 ccm, in ein Becherglas und verdünne mit Wasser. Ich tauche 2 Silberelektroden hinein, die mit den Klemmen eines galvanischen Elementes verbunden sind. Wie aus der Formel $J = a \cdot k \cdot c$ ersichtlich ist, hat die Stromintensität den Wert Null, da ja c, die Konzentration der Silberionen in der Lösung, gleich Null ist. In Wirklichkeit wird doch noch ein sehr geringer Strom den Elektrolyten durchfliessen, der durch sekundäre Vorgänge bedingt ist. Doch kann derselbe im Folgenden vollkommen vernachlässigt werden. Die Beobachtung des Stromes geschieht durch ein empfindliches Galvanometer, wozu sich am besten ein solches zur direkten Ablesung eignet.

Nachdem der Stand der Silberlösung in der Bürette notiert ist, lasse ich sie allmählich in die Chlorkaliumlösung hineintropfen und beobachte den Ausschlag des Galvanometers. Schon nach dem ersten Tropfen wird ein Strom zu konstatieren sein. Das Silber hat sich zwar mit dem Chlor in der Lösung zu Chlorsilber umgesetzt, doch gehen Spuren von Chlorsilber in Lösung, und ein hochempfindliches Galvanometer lässt das hierdurch bedingte Ansteigen des Stromes immerhin feststellen. Allerdings wird der Strom ein ausserordentlich geringer sein, da die Konzentration der Silberionen eine ungeheuer kleine ist. Die an und für sich schon so geringe Löslichkeit des Chlorsilbers wird ja durch den Überschuss an Cl-Ionen noch ganz bedeutend herabgedrückt. Jeder Tropfen Silbernitrat, den ich hinzusetze, wird ein geringes Ansteigen des Stromes zur Folge haben, da durch weiteres Ausfallen von Chlorsilber die Konzentration der Chlorionen abnimmt, die Löslichkeit des Chlorsilbers infolgedessen wächst. Von dem Augenblick an, wo alles Chlorkalium durch Silbernitrat umgesetzt ist zu Chlorsilber und Kaliumnitrat, wird der nächste Tropfen hinzugesetzten Silbernitrates natürlich ein rapides Ansteigen des Stromes zur Folge haben. Dieser Sprung, der sich im Galvanometer ausserordentlich scharf zu erkennen giebt, bezeichnet den Endpunkt der Titration.

Die hier angeschriebene Tabelle enthält die Resultate einer nach dieser Methode ausgeführten Titration. In der ersten Kolumne ist die zugesetzte Menge Silbernitrat in ccm verzeichnet, in der zweiten die zugehörigen Ausschläge des Galvanometers.

ccm	Ausschlag
3	15
4,4	20
5	16
5,5	21
5,6	20
5,65	42
5,67	aus der Skala.

c (Galvanometer) = 0,07079
c (Volhard) = 0,07068.

Wie man sieht, ist der Endpunkt der Titration ausserordentlich scharf zu erkennen. Ich habe zur Kontrolle die auf galvanometrischem Wege titrierte Lösung auch nach der Volhard'schen Methode, also mit Kaliumchromat als Indikator, bestimmt und die verschiedenen Werte untereinander geschrieben.

Ehe ich mir gestatte, Ihnen hier eine derartige Titration vorzuführen, möchte ich noch mit ein paar Worten auf zwei Vorzüge hinweisen, welche meines Erachtens die neue Methode vor den älteren hat. Für sehr exakte Messungen ist es von Wichtigkeit, die Löslichkeit des Chlorsilbers in jedem Stadium der Titration zu kennen. Welche Bedeutung dies für die Feststellung des Endpunktes der Silbertitration hat, ist vor einiger Zeit von Herrn Hoitsema*) in einer schönen Untersuchung gezeigt worden. Wir sind natürlich bei unserer Methode im Stande, jeden Augenblick die Konzentration des gelösten Chlorsilbers durch Beobachtung des Stromes aus obiger Formel zu berechnen. Allerdings ist hierzu ein ausserordentlich empfindliches Galvanometer erforderlich.

Für den Praktiker würde schliesslich noch folgendes von Vorteil sein. Während bei den gebräuchlichen Fällungsmethoden ein Übertitrieren mit grossen Unbequemlichkeiten verknüpft sein wird, ist es hier sogar von Vorteil, über den Endpunkt der Fällung hinaus Silberlösung hinzuzusetzen. Der Ausschlag des Galvanometers giebt uns ja in jedem Augenblick an, wie viel überschüssiges Silber in der Lösung ist, und wir finden sofort, wie weit wir über den neutralen Punkt hinausgegangen sind.

Bei dem Versuch, den ich Ihnen jetzt vorführen will, ist die Anordnung, die ich oben beschrieben habe, etwas abgeändert worden zum Zwecke einer bequemeren Demonstration. Statt des Galvanometers habe ich hier ein sehr empfindliches Relais eingeschaltet, wie solches für Telegraphenapparate benutzt wird. Sobald Strom durch dies Relais geht, d. h. sobald der Endpunkt der Titration erreicht ist, wird ein zweiter Stromkreis geschlossen, der ein Läutewerk enthält. Ich brauche also nur aus der Bürette hier langsam Silbernitrat in die Chlorkaliumlösung tropfen zu lassen und zu warten, bis die Glocke ertönt. Um den Versuch kontrollieren zu können, habe ich einen Tropfen Kaliumchromat hinzugesetzt, und wir wollen sehen, ob der Farbenumschlag und Ertönen der Glocke im selben Augenblick eintreten (Versuch).

Mit der weiteren Ausarbeitung der Methode, besonders ihrer Verwertung für andere Metalle, wie Quecksilber, Kupfer, Blei, Eisen und Zink, bin ich zur Zeit beschäftigt und hoffe bald Weiteres darüber berichten zu können.

*) Ztschrift f. ph. Chem. XX, S. 272, 1896.

Vorsitzender: Ich danke dem Herrn Dr. Salomon für seine Mitteilungen. Das Experiment hat mich interessiert, da vor mehreren Jahren in meinem Laboratorium eine ähnliche Methode, auch eine elektrolytische Titriermethode, von Professor Behrend mannigfach erprobt worden ist. Sie benutzt nicht die Stromstärke als Indikator, sondern die elektromotorische Kraft.

Wird das Wort gewünscht? Es ist dies nicht der Fall.

Dann frage ich, wird das Wort zu weiteren wissenschaftlichen Mitteilungen gewünscht. Das ist auch nicht der Fall.

Dann m. H. können wir, wie ich hoffe, mit dem Gefühl der Befriedigung den wissenschaftlichen Teil unserer Verhandlungen schliessen. Es ist auch diesmal ein neuer Zug in unseren Verhandlungen aufgetreten. Es sind dies die mehrfachen Mitteilungen aus dem Göttinger Institut für Elektrochemie. Sie wissen, dass unsere Gesellschaft einigermassen daran beteiligt ist, dass es entstanden ist, und heute und gestern haben wir das Vergnügen gehabt, eine Anzahl Früchte unseres damaligen Unternehmens zu sehen. Sie sind jedenfalls mit mir einverstanden, wenn ich den Wunsch äussere, dass diese Früchte sich immer reichlicher gestalten mögen, und wir können mit Sicherheit darauf rechnen, dass der Geist der Wissenschaft in ihnen wohnt und dass das weitere Wirken des Institutes günstige Resultate aufweisen wird.

Mit dem allseitigen Dank für alle diejenigen, welche geredet haben, vielleicht auch an solche, welche geschwiegen haben, schliesse ich den wissenschaftlichen Teil unserer Zusammenkunft. Auf Wiedersehen heute abend beim Festessen.

(Schluss $^1/_2 3$ Uhr.)

Über die nachmittags erfolgten Besichtigungen wurde schon in Heft 1 unter den Vereinsnachrichten berichtet.

Durch das dankenswerte Entgegenkommen des Herrn Professor Dr. W. von Miller sind wir in der glücklichen Lage, den verehrten Lesern unsrer Zeitschrift eine eingehende Beschreibung des am 23. Juni nachmittags seitens der Festteilnehmer besichtigten und kurz vorher eröffneten

Elektrochemischen Laboratoriums der Kgl. Bayr. Technischen Hochschule München

zu bieten, wie es nach den Plänen des rühmlich bekannten Elektrotechnikers Oskar von Miller entworfen und unter dessen Leitung ausgeführt worden ist.

Strom-Erzeugungs-Anlage.

Bauanlage.

Das kleine, seinen Zwecken jedoch voll entsprechende Maschinenhaus, das durch das Kgl. Landbauamt unter der persönlichen Leitung des Herrn Assessors Mezger sehr solid und praktisch ausgestattet wurde, befindet sich in den Kellerräumen unter dem anorganischen Laboratorium.

Neben den Räumen für die Maschinen und den Kessel befindet sich im Keller noch ein Kohlenraum, eine Ölkammer und ein Magazin.

Die Disposition der Anlage ist aus dem beigehefteten Grundrissplane ersichtlich.

Kesselanlage.

Zur Dampferzeugung dient ein von Walther & Co. in Kalk b. Köln gelieferter Sicherheits-Röhrenkessel mit 23 qm wasserbespülter Heizfläche.

Zur Feuerung wird ein Treppenrost verwendet, der für Braunkohlen konstruiert ist. Der normale Betriebsdruck beträgt 6,5 bis 7 Atm.

Zur Kesselspeisung dient eine Handpumpe, welche 0,25 Sekundenliter giebt, und ein Schäffer & Budenberg'scher Injektor von annähernd gleicher Leistung.

Beide Pumpen entnehmen ihr Wasser einem ca. 2 cbm enthaltenden Sammelbassin, welches seinerseits das Wasser aus einem Reisert'schen Wasserreiniger erhält. — Von einem Dampfsammler, welcher neben dem Dampfkessel angebracht ist, verzweigen sich die zwei Hauptdampfleitungen: zur Dampfmaschine und zu den Abdampfleitungen.

Abdampfleitungen.

Die Abdampfleitungen führen den durch ein Schäffer & Budenberg'sches Reduzierventil von 7 auf $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Atm. erniedrigten Dampf nach 44 Arbeitsplätzen im ganzen chemischen Laboratorium, und dieser wird dort im ausgedehntesten Masse benützt.

Sämtliche Rohrleitungen sind von der Maschinenbaugesellschaft München in mustergültiger Weise montiert worden.



Dampfmaschine.

Die zweite Hauptleitung vom Dampfsammler führt zu einer Dampfmaschine von maximal 14 Pferdekräften, welche als eincylindrige Auspuffmaschine mit Rundschieber-Steuerung und Porter'schem Regulator von der Maschinenbaugesellschaft München ausgeführt ist.

Die Tourenzahl der Maschine wird mittels eines Tachometers der Firma Schäffer & Budenberg mit Maximumzeiger gemessen.

Alle Befehle bezüglich etwa wünschenswerter Manipulationen an der Dampfmaschine oder den elektrischen Maschinen werden durch ein Sprachrohr mitgeteilt, welches den Maschinenstand mit dem Schaltbrettstand im ersten Stock direkt verbindet.

Dynamomaschinen.

Die 3 vorhandenen Dynamomaschinen, 2 Gleichstrom- und 1 Wechselstrommaschine, werden mittels Riemen direkt von der Maschinenwelle aus angetrieben.

a) Gleichstrommaschine I. Die Gleichstrommaschine I von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft Berlin mit Trommelanker und parallel geschalteten Feldmagnetentwickelungen besitzt eine normale Leistung von 65 Volt und 125 Ampère und kann noch bei 90 Volt 90 Ampère abgeben.

Der zur Maschine gehörige Nebenschluss-Regulator, welcher die Regulierung der Spannung in sehr kleinen Abstufungen gestattet, befindet sich zur leichteren Bedienung am Schaltbrett I im ersten Stock des Laboratoriums.

Die Gleichstrommaschine I dient einerseits zur Vornahme grösserer Schmelzversuche, andererseits zur Ladung der grossen Akkumulatorenbatterie.

b) Gleichstrommaschine II. Die Gleichstrommaschine II ist eine ältere Schuckert'sche Flachringmaschine mit doppelt bewickeltem Anker und 2 Kollektoren zur Parallel- und Hintereinanderschaltung. Die Tourenzahl derselben beträgt 1050 pro Minute, die Leistung bei Parallelschaltung 30 Volt und 80 Ampère, bei Hintereinanderschaltung 60 Volt und 40 Ampère. Die zugehörigen 2 Nebenschluss-Regulatoren befinden sich am Schaltbrett II ebenfalls im ersten Stock.

Zweck dieser Maschine ist speziell die Ladung der kleinen Akkumulatorenbatterie, welche im Akkumulatorenraum des Dachgeschosses steht. Doch kann diese Maschine auch als Reserve zur Ladung der grossen Batterie benutzt werden.

c) Wechselstrommaschine. Die dritte Maschine endlich ist eine Einphasen-Wechselstrommaschine der Firma Siemens & Halske, Berlin, mit einer normalen Leistung von 50 Volt und 30 Ampère.

Die Maschine besitzt 4 rotierende Magnetpole, welche durch die grosse Akkumulatorenbatterie mit ca. 60 Volt erregt werden.

Die Frequenz der Maschine kann durch Aufsetzen verschiedener Riemenscheiben im Verhältnis von 25 : 50 : 70 variiert werden.

Die Spannung des von der Maschine erzeugten Wechselstromes kann durch einen Transformator auf 2, 6, 10, 1000 und 10000 Volt gebracht werden.

Das elektrochemische Laboratorium.

Das jetzige elektrochemische Laboratorium, dessen Organisation durch den Vorstand der Chemischen Abteilung, Herrn Professor Dr. Wilhelm v. Miller, unter Assistenz des Herrn Dr. Hofer geschaffen ist, besteht aus folgenden Hauptabteilungen:

1. das eigentliche Laboratorium mit 27 Arbeitsplätzen;
2. Zimmer für Röntgen-Versuche, für Ozon-Darstellung, für Bestimmung der Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten und festen Körpern, für Versuche mit hochgespanntem Wechselstrom, für diverse Präzisionsmessungen und -Wägungen;
3. Mess- und Schaltraum für die Arbeitsplätze des eigentlichen Laboratoriums;
4. Schalt- und Regulierraum für die elektrische Stromerzeugungsanlage;
5. Schmelzraum für elektrolytische Zwecke;
6. Akkumulatorenraum;
7. Raum für Galvanoplastik;
8. Werkstätte zur Herstellung kleiner Apparate und dergl.

Schalteinrichtungen.

Zunächst sollen die Schaltvorrichtungen für die Stromerzeugung näher erläutert werden, während die Beschreibung der einzelnen Konsumstellen in den oben beschriebenen Räumen einem späteren Absatz vorbehalten bleibt.

Die Schalteinrichtungen sind in übersichtlicher Weise in dem beigehefteten Schaltungsschema No. 1 dargestellt.

Schaltung der Gleichstrom-Dynamo I.

Der von der Gleichstrom-Dynamo I im Kellergeschosss kommende Strom geht zunächst zur Schalt-



wand I und passiert den auf derselben angebrachten Maschinenausschalter, eine doppelpolige Bleisicherung, ein Maschinen-Ampèremeter und führt zu zwei Sammelschienen.

Von diesen zweigen sich wiederum folgende Hauptleitungen ab:

1. Die Leitung zur Schmelzstelle, mit doppelpoliger Bleisicherung und Ausschalter,
2. die Leitung zu dem Akkumulatoren-Umschalter,
3. die Leitung zu der Schaltwand III, mit doppelpoliger Bleisicherung und Ausschalter,
4. die Leitung zu den Ventilatoren-Sammelschienen auf der Schaltwand II, mit doppelpoliger Bleisicherung und Ausschalter.

Die Maschinenspannung kann mit dem auf der Schaltwand I befindlichen Voltmeter gemessen, und mit dem am Fusse derselben befestigten Nebenschluss-Regulator reguliert werden.

Schaltung der Gleichstrom-Dynamo II.

Von dem Umschalter der Gleichstrom-Dynamo II im Kellergeschoss führt eine Leitung zu der Schaltwand II.

Der Strom durchläuft zunächst die auf letztgenannter Schaltwand montierten Schalt- und Messapparate, nämlich: einen Maschinenausschalter, eine doppelpolige Bleisicherung und ein Ampèremeter, und führt zu zwei Sammelschienen, von welchen folgende Leitungen wegführen:

1. die Leitung zu dem auf Schaltwand I befindlichen Akkumulatoren-Umschalthebel,
2. die Leitung zur kleinen Akkumulatorenbatterie Dachgeschoss, mit doppelpoliger Bleisicherung und Ausschalter.

Die Maschinenspannung kann mit dem auf derselben Schaltwand befindlichen Voltmeter gemessen und einem Nebenschluss-Regulator reguliert werden.

Schaltung der Wechselstrom-Dynamo.

Die Wechselstrommaschinen-Leitung führt durch eine doppelpolige Bleisicherung und ein Ampèremeter direkt zu zwei Sammelschienen auf der Schaltwand I. Von letzteren zweigen mittels Ausschalter ab:

1. die Leitung zu dem Transformator,
2. die Leitung zur Schaltwand III;
   beide im Mess- und Schaltraum für die Arbeitsplätze.

Die Maschinenspannung kann mit einem Voltmeter gemessen und einem Hauptstrom-Regulator reguliert werden.

Schaltung der grossen Akkumulatorenbatterie von 30 Zellen.

Die Ladung der grossen Akkumulatorenbatterie von 30 Zellen mit 180 Ampèrestunden Kapazität bei 3-stündiger Entladung geschieht durch den Akkumulatoren-Umschalter auf der Schaltwand I und kann mittels der Gleichstrom-Dynamo I oder aushilfsweise mit Dynamo II, wenn auch nur teilweise, bethätigt werden. In beiden Fällen passiert der Maschinenstrom das Akkumulatoren-Ampèremeter auf der Schaltwand I und einen Einfach-Zellenschalter mit 6 Kontakten. Mittels letzteren kann die Batterie in 6 einzelne Gruppen zu je 5 Zellen zerlegt werden, um dieselbe entweder im ganzen oder gruppenweise laden zu können. Letzteres ist dann der Fall, wenn ein Teil der Batterie mehr entladen wurde wie der andere, oder wenn mit der Gleichstrom-Dynamo II geladen werden soll.

Die Akkumulatoren-Entladeleitungen für 10, 20, 30, 40, 50 und 60 Volt führen durch Bleisicherungen direkt zur Schaltwand III.

Schaltung der kleinen Akkumulatorenbatterie von 4 Zellen.

Die kleine Akkumulatorenbatterie von 4 Zellen mit 120 Ampèrestunden Kapazität bei 30 Ampère Entladestrom und 4stundiger Entladung kann mittels der Gleichstrom-Dynamo II von den Sammelschienen der Schaltwand II aus direkt geladen werden.

Die Strommessung geschieht mittels separaten Ampèremeters und Voltmeters.

Schaltwand III.

Die Schaltwand III ermöglicht die Stromverteilung zu den 27 Arbeitsplätzen. Dieselbe befindet sich im Mess- bezw. Assistentenzimmer und ist der Reihe nach von oben nach unten durch Sammelschienen mit folgenden Stromquellen verbunden:

I. Wechselstrom.

a) Transformatorstrom von

2 Volt,
6 „
10 „
100 „

Die 3 Wechselstromleitungen für 1000 und 10 000 Volt führen getrennt von dieser Schaltwand durch ein Schaltbrett mit ausschaltbaren Hochspannungssicherungen direkt zu einem besonderen

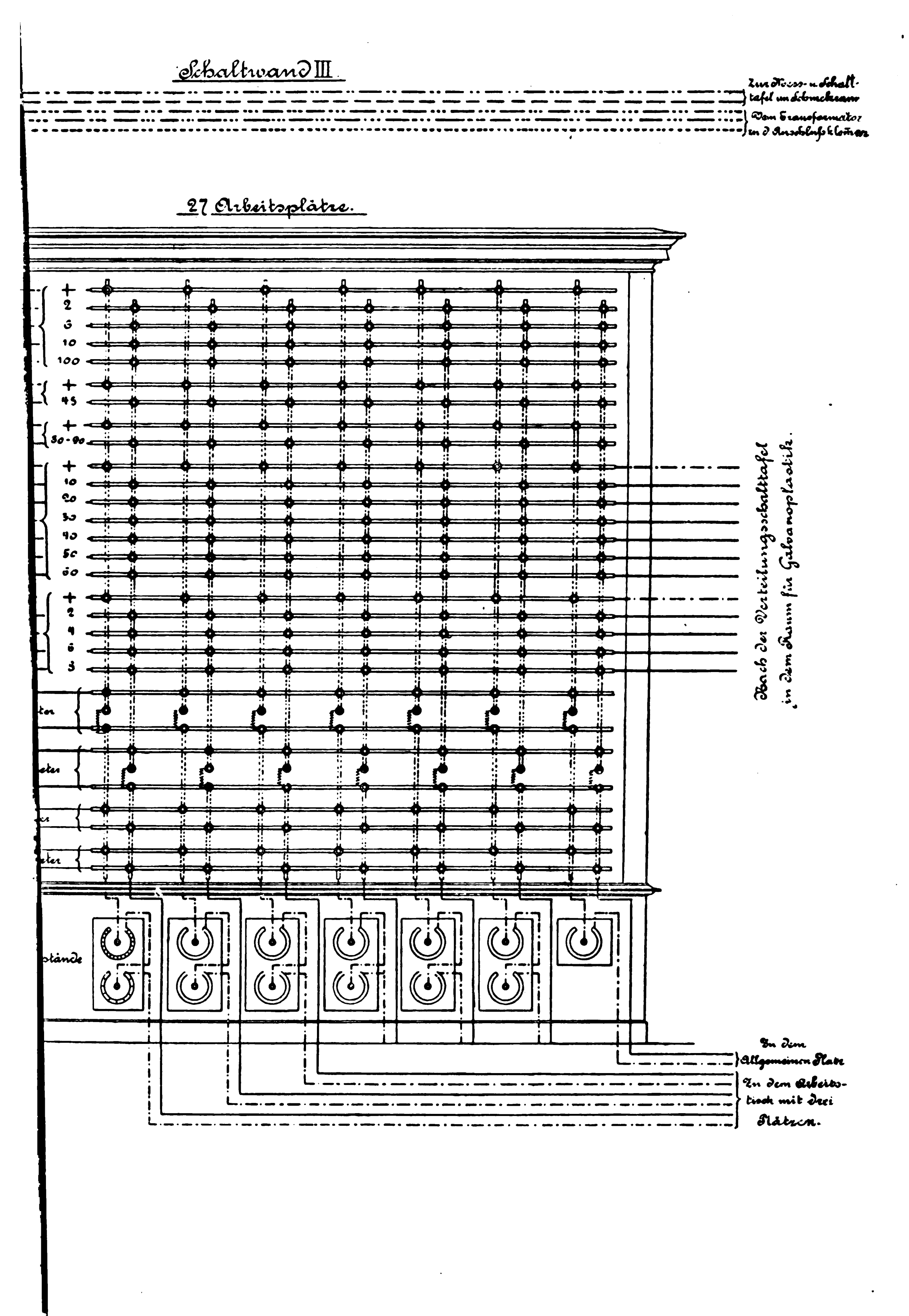


nchen.

Widerstandsbestimmung.

Apparate für Röntgen-Versuche.

+
2
6
10
100
+
45
+
30-90
+
10
20
30
40
50
60
+
2
4
6
8
tor
oter
er
oter
stände


Schaltwand III
Vom Transformator
27 Arbeitsplätze.
Nach der Verteilungsschalttafel
in dem Raum für Galvanoplastik.
Zu dem
Allgemeinen Platz
Zu dem Arbeits-
tisch mit drei
Plätzen.

Elektrochemisches Laboratorium der Königl

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Technischen Hochschule in München.

Gas-Schmelzofen für elektrische Zwecke.

Apparat zur Prüfung von Bogenlampen-kohlen.

Rührwerk durch einen kleinen Elektro-motor bethätigt.

Aus-schalter

Rühr-werk.

Elektromotor

Inductor.

Apparat zur Darstellung von Ozon.

Maschinenanlage.

5 6 7 8 9 10 m.

Speisewasser-Reinigungs-Apparat.

Oel-Reiniger

Gleichstrom-Dynamo I

...chstrom-Dynamo II

Magazin.

Klemmschaltbrett in dem für spezielle Versuche vorgesehenen Arbeitszimmer.

b) Direkter Strom der Wechselstrommaschine mit 50 Volt.

II. Gleichstrom.

a) Strom der Dynamomaschine I mit 60 bis 90 Volt.

b) Ströme der grossen Akkumulatorenbatterie mit

10 Volt,	40 Volt,
20 „	50 „
30 „	60 „

c) Strom der kleinen Akkumulatorenbatterie mit

2 Volt,
4 „
6 „
8 „

Die in den horizontalen Sammelschienen vorhandenen Ströme können durch Stöpselvorrichtungen mit Edison-Gewinde mit vertikalen Arbeitsschienen, von welchen die Leitungen zu den einzelnen Arbeitsplätzen abzweigen, verbunden werden.

In die vertikalen Arbeitsschienen können durch die erwähnten Stöpselvorrichtungen auch Messinstrumente eingeschaltet werden, so dass es möglich ist, die an jedem Arbeitsplatz verbrauchten Ströme genau zu messen.

Zur Messung der verschiedenen Stromarten sind vorhanden und können ohne Veränderung des Leitungswiderstandes gewählt werden:

Ein industrielles Präzisionsampèremeter für Gleich- und Wechselstrom von 0—20 Ampère, zwei industrielle Präzisions-Voltmeter für Gleich- und Wechselstrom von 0—10 und 0—100 Volt, welche zusammen auf einer Marmortafel neben dem Verteilungschaltbrett III montiert sind.

Ferner zu besonders genauen Messungen:

a) der Stromstärke: Ein Edelmann'sches absolutes elektrotechnisches Galvanometer mit Ersatzspulen für Ströme bis 200 Ampère;

b) der Spannung: Ein Siemens'sches Torsionsgalvanometer mit Ersatzwiderständen für 0,01 bis 170 Volt Spannung.

Beide Instrumente sind auf je einem Marmorkonsols äussert stabil aufgestellt.

Zur Regulierung des Stromes für die Arbeitsplätze sind unter dem Verteilungsschaltbrett bifilar gewickelte Regulierwiderstände von Dr. Edelmann eingebaut und zwar 12 Stück mit 2 Kurbeln für je 5 Ampère und folgenden Widerstandsabstufungen in Ohm:

0,1 Ω . . . . 9 Kontakte
1 Ω . . . . 9 „
10 Ω . . . . 5 „
zusammen 59 Ω

2 Stück mit je einer Kurbel für je 20 Ampère und folgenden Widerstandsabstufungen in Ohm:

0,1 Ω . . . . 10 Kontakte
zusammen 1 Ω

Von den vertikalen Arbeitsschienen führen die Leitungen zu den entsprechend numerierten Arbeitsplätzen im Laboratorium selbst.

Die Verbrauchsstellen.

Die Schmelzstelle.

Die Schmelzstelle befindet sich neben der Hauptschaltwand I und II in einem besonders abgeschlossenen Raum. In ihr werden Schmelzversuche unter Benutzung des Dr. Borchers'schen elektrischen und Gas-Schmelzofens, sowie mit Öfen eigner Zusammenstellung vorgenommen.

Von dem Ausschalter auf der Schaltwand I führt eine Leitung zu dem Schaltbrett im Schmelzraum, welches mit Ampèremeter, Voltmeter, Ausschalter, Bleisicherungen und Anschlussklemmen versehen ist.

Mittels eines biegsamen Kabels können die betreffenden Öfen leicht an dieses Schaltbrett angeschlossen werden. Ein besonders grosser Regulierwiderstand dient zur beliebigen Veränderung der Spannung und Stromstärke der im Schmelzraum benutzten Ströme.

Ausser den Schmelzversuchen können in diesem Raume noch mittels eines besonderen Kohlenhalters Untersuchungen an Bogenlichtkohlen verschiedener chemischer Zusammensetzung vorgenommen werden. Dieser Apparat besteht aus zwei mittelst Schnecke, Schraube und Kurbel verschiebbaren und auf Bruchteile von 1 mm genau einstellbaren Kohlenhaltern.

Ein Glascylinder, welcher über die brennenden Kohlen geschoben werden kann, ermöglicht die Beobachtung des Lichtbogens und die genaue Abmessung der Lichtbogenlänge.

Ausserdem können in diesem Glascylinder die betreffenden Bogenlichtkohlen in verdünnter Luft oder in verschiedenen Gasen verbrannt werden.

Arbeitszimmer für besondere Versuche.

In dem Raum, welcher neben dem Messzimmer sich befindet, können nachstehende Versuche ge-

trennt von dem allgemeinen Laboratorium vorgenommen werden.

Röntgenstrahlenversuche. Versuche mit verschiedenen Gasen und chemisch verschieden präparierten Platten für Röntgen-Strahlen bei verdunkeltem Zimmer.

Für diese Versuche befindet sich an der Mittelwand ein 20 cm Funken-Induktor der Firma Keisser und Schmidt, ein Funkenmesser und ein Regulierwiderstand für die zuzuleitenden Ströme von 20 Volt und circa 4 Ampère.

Ozondarstellung. Zur Ozondarstellung dienen Ozonröhren von Siemens & Halske, welche mit vorgenanntem Induktor, sowie mit der Hochspannungsleitung vom Transformator aus in Betrieb gesetzt werden können.

Bestimmungen von Leitungsfähigkeiten.

Auf dem Arbeitstische in demselben Arbeitszimmer befinden sich ausserdem die Apparate zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten und festen Körpern.

Dieselben bestehen für erstere Messungen im allgemeinen aus einer Uppenborn'schen elektrischen Stimmgabel und einer Messbrücke nach Kohlrausch mit Telephon; für die Messung der Leitungsfähigkeiten von festen Körpern ist eine Messbrücke von Edelmann vorhanden.

Zur Ablesung der Galvanometer dient ein Fernrohr, welches an einem auslegbaren und im Raume genau einstellbaren Wandarm aufgehängt ist.

Arbeitsplätze, sowie der allgemeine Platz No. 9.

Die für die Studierenden bestimmten 27 Arbeitsplätze sind an je 2 Arbeitsschienen des Schaltbrettes No. III angeschlossen. Die Leitungen führen auf Eisenträgern an der Decke entlang und bestehen aus bestisolierten Kupferdrähten von 10 qmm Querschnitt.

Für jeden Arbeitsplatz ist ein Steckkontakt mit Schnur- und Klemmdrähten vorgesehen.

Um für besondere Zwecke, wie z. B. zur Untersuchung eines Elementes, eines Akkumulators oder dergl. einen dafür besonders eingerichteten Platz zu besitzen, wurde der Arbeitsplatz Nr. 9 in einen allgemeinen Platz verwandelt. Derselbe erhält eine Stromzuführung ebenfalls vom Verteilungsschaltbrett No. III. Es ist jedoch direkt am Arbeitsplatz selbst noch ein Regulierwiderstand für 5 Ampère angebracht, während ein solcher für 20 Ampère am Verteilungsschaltbrett III eingebaut ist. Ausserdem besitzt dieser Platz zwei eigene Strom- und einen Spannungsmesser mit zwei verschiedenen Empfindlichkeiten; alle 3 Instrumente sind zum Messen von Gleich- und Wechselstrom konstruiert.

Diese 3 Instrumente stehen auf einem Konsol, jedes unter einem Glassturz vor Säuredämpfen geschützt.

Durch verschiedene Steckkontakte kann der Strom entweder vom Verteilungsschaltbrett III oder von dem zu untersuchenden Element oder Akkumulator selbst bezogen werden.

Durch vorstehende Einrichtung ist es möglich, die am allgemeinen Platz verwendeten Ströme in den weitesten Grenzen bis 20 Ampère nicht nur im Messzimmer, sondern am Arbeitsplatz selbst zu messen und zu regulieren.

Endlich ist noch Platz No. 27 mit einem Säure-Dampf-Abzug für besondere Zwecke reserviert und mit einem Regulierwiderstand für 20 Ampère versehen, damit grössere Versuche an diesem Platze ausgeführt werden können.

Galvanoplastik.

Im Dachgeschoss befinden sich die Räume für Galvanoplastik, bezw. für die Akkumulatoren-Untersuchungsstation.

Um die auf Gestellen längs der Wand zur Untersuchung aufgestellten Akkumulatoren laden oder entladen zu können oder, um die verschiedenen galvanoplastischen Bäder mit Strom versehen zu können, umkreisen das Zimmer zwei an der Decke anmontierte blanke Ringleitungen. Von diesen kann der Strom mittelst Handklemmen an jeder beliebigen Stelle abgenommen werden. Zugeführt wird der Strom den beiden von einander getrennten Ringleitungen von einem Schaltbrette, welches für die eine Ringleitung ein Ampèremeter von 0—10 Ampère, für die andere Ringleitung zwei Ampèremeter von 0—10 und 0—80 Ampère und für beide Ringleitungen ein gemeinsames Voltmeter mit 6 poligem Voltmeter-Umschalter enthält. Ein Umschlaghebel dient dazu, die eine oder die andere Ringleitung mit einem grossen Belastungs-Rheostaten zu verbinden, um damit die zu prüfenden Akkumulatoren beliebig entladen zu können.

Damit an jedem Bade Stromstärke und Spannung reguliert werden kann, führen die Zuleitungen von der Ringleitung zunächst zu Regulierwiderständen und dann erst zu den Bädern.



Das vorbeschriebene Schaltbrett im Raum für Galvanoplastik erhält seinerseits den Strom durch zwei Paar Leitungen von einem kleinen Stöpselschaltbrett, das mit den beiden Akkumulatorenbatterien verbunden ist. Auf diese Weise kann auch hier Strom von beliebiger Spannung von der kleinen oder von der grossen Batterie zum Laden von Sekundärbatterien oder zu galvanoplastischen Zwecken verwendet werden.

Von genanntem kleinen Stöpselschaltbrett führt endlich noch eine Leitung in den Hörsaal für Chemie und eine Leitung zu einem Arbeitsplatze auf dem Korridor des elektrochemischen Laboratoriums im I. Stock.

Ventilatorenanlage.

Zur Ventilierung des elektrochemischen, des anorganischen und des organischen Laboratoriums, des Hörsaals und der Lichthöfe sind drei Blackman-Ventilatoren direkt gekuppelt mit drei Elektromotoren von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft im Dachgeschosse aufgestellt.

Dieselben werden von dem Schaltbrett No. II einzeln angelassen und konsumieren pro Motor circa 7 Ampère.

Die Ventilationseinrichtung genügt vollkommen, um in allen Räumen eine durchaus frische und gesunde Luft dauernd zu erhalten.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 4. Mai 1897:

Motz, Apparat zur Extraktion von Edelmetallen. Nr. 582077.

Schwabe, Niederschlagen von Metallen auf versilberte Gegenstände. Nr. 581775.

Am 11. Mai 1897:

Deuther, Elektrode. Nr. 582721.

Majert, Akkumulatorelektrode. Nr. 582936.

Hunt, elektrolytischer Apparat. Nr. 582923.

Am 25. Mai 1897:

Austin, Amalgamator. Nr. 583354.

Bramwell, Verfahren und Apparat zum Laden von Akkumulatoren. Nr. 583323.

Cowles, elektrischer Ofen und seine Handhabung. Nr. 583249 und 583250.

Le Sueur, Elektrolyse. Nr. 583330.

Schmidt, Element. Nr. 583128.

Sutton und Steele, Element. Nr. 583132.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 3. Juni 1897:

de Contades, Behälter zur Aufnahme der positiven Elektrode von Sammelbatterien. C. 6557 vom 8. 1. 97. — Kl. 21.

Peyrusson, elektrolytischer Apparat mit spiral- oder schraubenförmig gewundenen Elektroden. P. 8614 vom 29. 12. 96. — Kl. 75.

Am 8. Juni 1897:

Sinding-Larsen, Verfahren zur Metallgewinnung. S. 9883 vom 9. 11. 96. — Kl. 40.

Am 10. Juni 1897:

Chavarria-Contardo, elektrischer Schachtofen zur Metallgewinnung. C. 6611 vom 6. 2. 97. — Kl. 40.

Am 14. Juni 1897:

Peniakoff, Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums. P. 7769 vom 23. 10. 95. — Kl. 12.

Behrend, Vorrichtung zum Laden von Sammelbatterien mit einem über die zwei Hälften der Batterie verzweigten Wechselstrom. B. 19864 vom 7. 11. 96. — Kl. 21.

Krayn & König, Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat. Sch. 12318 vom 11. 2. 97. — Kl. 21.

Am 24. Juni 1897:

Feit, Gewinnung von gold- und silberreichem Blei aus ärmerem Blei. F. 9792 vom 22. 3. 97. — Kl. 40.

von der Linde, Einbinden von fein zerteiltem Zinnoxyd. L. 11265 vom 28. 4. 97. — Kl. 40.

Patenterteilungen.

Erteilt am 31. Mai 1897:

Frasch, Verfahren zur Gewinnung von Gold, Silber, Platin u. dgl. aus ihren natürlichen Ablagerungen. Nr. 93178 vom 5. 8. 96. — Kl. 5.

Seyboth, Darstellung von Phosphorkupfer auf nassem Wege. Nr. 93189 vom 22. 1. 97. — Kl. 40.

Am 8. Juni 1897:

Hampe und Schnabel, Verfahren zur Herstellung von Zinkoxyd. Nr. 93315 vom 18. 7. 96. — Kl. 12.

Lechler, Dichtungsring aus weichem Kern mit galvanisch hergestelltem Metallbelag. Nr. 93280 vom 28. 8. 96. — Kl. 47.

Knop, Verfahren zur Darstellung von Nitriten aus Nitraten durch Reduktion mittels Kohlenstoff. Nr. 93352 vom 16. 2. 97. — Kl. 75.

Am 14. Juni 1897:

v. Burgwall u. Ofenschüssl, Primärelement mit regenerierbarer positiver Elektrode. Nr. 93427 vom 25. 10. 96. — Kl. 21.

Am 21. Juni 1897:

Lismann, elektrolytische Herstellung eines festhaftenden Überzuges von Carbonat auf Kupfer- und Kupferlegierungen. Nr. 93543 vom 3. 12. 96. — Kl. 48.



England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 5. Juni 1897:

Atkinson und Treharne, elektrische Batterien. Nr. 8906 von 1896.
Street, Elektroden. Nr. 11338 von 1896.
— Herstellung von Chrom- und ähnlichen Legierungen. Nr. 13111 von 1896.
Bullier, elektrische Öfen. Nr. 16256 und 16257 von 1896.
La Société Anonyme „Accumulateur Eclair", Akkumulatoren. Nr. 22069 von 1896.
Ganelin und Block, Scheidung von Blei- und Blei-Zink-Erzen. Nr. 4179 von 1897.
Baron, Kupfer-Eisenlegierung. Nr. 4202 von 1897.
Noad und Agate, Gewinnung von Kupfer aus Erzen und anderen Kupfer führenden Substanzen. Nr. 8873 von 1897.

Am 12. Juni 1897:

Bell und Bell, Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Nr. 11133 von 1896.
Davies und Thomas, Vorbereitung von Metallblechen für galvanotechnische Zwecke. Nr. 11245 von 1896.
Street, Schmelzen von Chrom und ähnlichen Metallen, sowie Herstellung von Legierungen solcher Metalle. Nr. 12396 und 12467 von 1896.
Bullier, Herstellung von Carbiden der Erd- und Erdalkali-Metalle. Nr. 16255 von 1896.
Cheswright, Akkumulatorelektroden. Nr. 9563 von 1897.
Marckwald, Akkumulatorelektroden. Nr. 9913 und 9914 von 1897.

Am 19. Juni 1897:

Dowsing, Elektricität aus der Abhitze von Gas-, Dampf- und anderen Wärmemaschinen. Nr. 14639 von 1896.
Ashcroft, Verarbeitung und Behandlung zinkhaltiger Erzlaugen zum Zwecke der Gewinnung des Zink als Oxyd. Nr. 16312 von 1896.
Vaughan und Sherrin, Akkumulator. Nr. 16516 von 1896.
Boese, Akkumulatorelektroden. Nr. 10254 von 1898.

Am 26. Juni 1897:

Smith und Wallis, Akkumulatoren. Nr. 13646 von 1896.
Störmer, Anoden. Nr 14393 von 1896.
Hammacher, wirksame Masse für Akkumulatorelektroden. Nr. 17161 von 1896.
Verley, Ozon. Nr. 17228 von 1896.
Gooch, Aluminium. Nr. 6151 von 1897.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Brüderstrasse 34, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Der Vorstand unserer Gesellschaft besteht im neuen Vereinsjahre aus den Herren:

1. Professor Dr. Ostwald, Leipzig, 1. Vorsitzender.
2. Direktor Dr. H. T. Böttinger, Elberfeld, 2. Vorsitzender.
3. Dr. Paul Marquart, Bettenhausen-Cassel, Schatzmeister.
4. Ingenieur A. Wilke, Berlin-Wilmersdorf, 1. Schriftführer.
5. Dr. H. Goldschmidt, Essen a. R., 2. Schriftführer.
6. Dr. W. Rathenau, Bitterfeld. } Beisitzer.
7. Professor Dr. W. Nernst, Göttingen. } Beisitzer.
8. Professor Dr. W. v. Miller, München. } Beisitzer.
9. Prof. Dr. M. Le Blanc, Frankfurt a. M. } Beisitzer.

Der Ehrungsrat besteht aus den Herren:
Geheimrat Professor Dr. Hittorf, Münster,
Geheimrat Professor Dr. Wiedemann, Leipzig,
Geheimrat Professor Dr. Wislicenus, Leipzig,
Professor Dr. van 't Hoff, Berlin,
als Mitgliedern, und den Herren:
Professor Dr. Linde, München,
Professor Dr. Giessler, Stuttgart,
als stellvertretenden Mitgliedern.

Die von der Hauptversammlung genehmigten Satzungen für die Ortsgruppen sind auf Seite 36 und 42 dieses Heftes abgedruckt.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 527. Lindgens, A., jun., Mülheim a. R.
„ 528. Moissan, Henri, Professor, Membre de l'Institut, Paris, École Supérieure de Pharmacie.
„ 529. Hess, Joh., Nürnberg, Aufsessplatz 8.
„ 530. Heller, Dr. Hans, Akkumulatorenfabrik Hagen i. W.
„ 531. Fraass, Dr. Bernhard, Elektrochemiker, Nürnberg, Ziegelgasse 2/3.
„ 532. Erggelet, Rudolf Freiherr von, Student d. Elektrochemie, Darmstadt, Hotel Britannia.
„ 533 Aschermann, H., Dr. phil., Cassel, Terrasse 5.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 578. Schöller, Dr. Richard, Chemiker, Köln a. Rh., Ubierring 4.
„ 579. Heinemann, A., Direktor der Watt-Akkumulatorenwerke, Berlin, Königgrätzerstrasse 78, I. l.
„ 580. Engelen, M. H., Leipzig, Nürnbergerstr. 52, I, l.
„ 581. Hasenclever, Max, Direktor der chem. Fabrik Rhenania, Aachen.

Adressenänderungen.

Nr. 258. Koch, jetzt: Hannover, Alte Celler Heerstrasse 50.

Ausgetreten.

Nr. 22. Saarburger.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Duisburg** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 3. 5. August 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER DIE BEZIEHUNGEN DER ELEKTROCHEMIE ZUR ORGANISCHEN CHEMIE.

Von Prof. *K. Elbs.*



Für die organische Chemie hat einstweilen die Elektrochemie eine weit geringere Wichtigkeit als für die anorganische Chemie; dies gilt gleichmässig für den theoretischen wie für den technischen Teil des Faches. Von anorganischen Substanzen sind die Mehrzahl in Lösung oder in geschmolzenem Zustande Elektrolyte: dahin gehören die Klassen der Säuren, der Basen und der Salze. Die meisten Klassen der Kohlenstoffverbindungen sind gelöst oder geschmolzen Nichtleiter und auch die meisten organischen Säuren so schlechte Leiter, dass sie für elektrolytische Zwecke unbrauchbar sind; das gleiche gilt für die organischen Basen; es bleiben also nur die Salze übrig, deren Bedeutung in der organischen Chemie viel geringer ist, als in der anorganischen. Dazu kommt noch, dass das Wasser eine ganz besondere Fähigkeit hat, elektrolytische Dissociation zu veranlassen und dass gerade dieses Lösungsmittel für anorganische Substanzen überwiegend verwendet wird, während es für organische Substanzen an Brauchbarkeit hinter Alkohol, Äther, Benzol u. s. w. zurücksteht. Diese organischen Lösungsmittel bedingen aber gewöhnlich keine erhebliche elektrolytische Dissociation, also auch keine gute elektrische Leitfähigkeit selbst bei solchen Substanzen, die in wässeriger Lösung gut leiten. Die Mehrzahl der Umsetzungen von Kohlenstoffverbindungen verlaufen also zwischen Nichtelektrolyten und die Auffassung ihres Verlaufes wird nur mittelbar berührt durch die Lehre von der elektrolytischen Dissociation, eine Lehre, welche für das Verständnis der Umsetzungen anorganischer Körper von grundlegender Bedeutung ist. Der soeben dargelegte Sachverhalt ermöglicht es, in der kurzen Zeit einer Stunde einen Überblick über das Gebiet der organischen Elektrochemie zu geben, der alle wesentlichen Punkte wenigstens kurz berührt, während dies für die anorganische Elektrochemie im Rahmen eines Vortrages eine undurchführbare Aufgabe wäre.

Die Verwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie ist kein Verdienst der neuesten Zeit; die grundlegenden klassischen Arbeiten Kolbes liegen schon fast ein halbes Jahrhundert zurück. Im Jahre 1849 erhielt dieser Chemiker bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von essigsaurem Kalium an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure und Äthan (in damaliger Ausdrucksweise Methyl) neben geringen Mengen anderer Produkte; bald darauf wurden die Versuche auf das

isovaleriansaure Kalium ausgedehnt und dabei die entsprechenden Substanzen Isooktan und Kohlensäure gewonnen. Trotz dieser interessanten Ergebnisse unterblieb die Verallgemeinerung dieser Untersuchungen, bis im Jahre 1864 Kekulé in einer gleichfalls nicht weitergeführten Arbeit durch Elektrolyse von bernsteinsaurem Kalium Äthylen und Kohlensäure, von fumarsaurem Kalium Acetylen und Kohlensäure erhielt. Die Untersuchungen Bourgoins, sowie Braziers und Gossleths kamen nicht wesentlich über die Ergebnisse Kolbes und Kekulés hinaus. Dies geschah erst durch die Elektrosynthesen von Crum Brown und J. Walker im Jahre 1891, die aus dem Kaliumsalze des sauren Bernsteinsäureäthylesters Adipinsäureester, aus dem Kaliumsalze des sauren Adipinsäureesters Sebacinsäureester synthetisch darstellten. Als Fortschritt in einer anderen Richtung sind die Versuche von v. Miller und seinen Schülern aus dem Jahre 1895 zu betrachten, die durch Elektrolyse von Lösungen, welche zwei verschiedene Elektrolyten enthalten, die Vereinigung zweier verschiedener Anionen bewirkten. Die ersten Elektrosynthesen mittels metallorganischer Verbindungen rühren von Mulliken und Weems aus dem Jahre 1894 her; sie gewannen beispielsweise aus Natriummalonsäurediäthylester Äthantetracarbonsäureester, aus Natriumacetessigester Diacetbernsteinsäureester.

Bei all diesen Versuchen handelte es sich darum, organische Säureionen unmittelbar miteinander in Reaktion zu bringen. Von ganz anderem Gesichtspunkte geht eine Reihe anderer Untersuchungen aus, welche durch den elektrischen Strom die üblichen Reduktions- und Oxydationsmittel zu ersetzen streben; die an der Kathode auftretenden positiven Ionen, die Kationen dienen als Reduktionsmittel, die an der Anode auftretenden negativen Ionen, die Anionen, als Oxydationsmittel. In dieser Richtung liegen die farbenelektrochemischen Versuche von Goppelsroeder (1875—1886), die Reduktionsversuche anomatischer Nitrokörper von Häussermann, Gattermann, Elbs und anderen, sowie eine Anzahl bis jetzt ohne inneren Zusammenhang durchgeführter Oxydationsversuche aus den letzten Jahren.

Nicht zu vergessen sind die im Jahre 1880 veröffentlichten interessanten, aber bisher noch auf einen kleinen Umfang beschränkten Versuche Drechsels mit Wechselströmen.

Wenden wir uns von diesem geschichtlichen Überblicke zurück zu der ältesten zielbewussten Elektrolyse organischer Substanzen, zu der Arbeit Kolbes über die Elektrolyse des essigsauren Kaliums, welche dieser Forscher unternahm, um einen Beleg für die Richtigkeit seiner theoretischen Anschauungen über die Konstitution der Fettsäuren zu gewinnen.

Wir können uns den Gedankengang Kolbe's leicht klar machen, wenn wir seine Formelsprache in unsere heutige übertragen; er ging davon aus, dass alle organischen Säuren gepaarte Oxalsäure seien, also beständen aus einer Zusammenlagerung von Oxalsäure und einem Kohlenwasserstoffradikal; die Oxalsäure wurde damals aufgefasst als $COOH$; die Essigsäure sollte als einen Paarling Oxalsäure $COOH$, als anderen Methyl CH_3 enthalten, folglich die Konstitution (CH_3) $(COOH)$ besitzen. Man sieht, dass dieser Anschauung gemäss die Oxalsäure nichts anderes vorstellt als unsere heutige Carboxylgruppe und die Formel der Essigsäure der heutigen entspricht, sowie dass überhaupt die Kolbe'sche Ansicht über den inneren Bau der organischen Säuren sich mit der heute gültigen ungefähr deckt. Vertraut mit dem kräftigen Oxydationsvermögen des galvanisch ausgeschiedenen Sauerstoffs erwartete Kolbe, die Elektrolyse des essigsauren Kaliums würde eine Spaltung in der Weise hervorbringen, dass infolge elektrolytischer Wasserzersetzung am positiven Pole als Oxydationsprodukt des einen Paarlings, der Oxalsäure, Kohlensäure aufträte, während der andre Paarling, das Methyl, am negativen Pole mit Wasserstoff sich verbände zu Methylwasserstoff, dem wohlbekannten Grubengas. Diese Vermutung erwies sich zwar als nicht ganz zutreffend, das thatsächliche Ergebnis war jedoch für Kolbe nicht minder erwünscht; am positiven Pole fand sich die erwartete Kohlensäure und zugleich das Radikal Methyl, während der Wasserstoff am negativen Pole unverbraucht entwich. Der Befund stimmte somit befriedigend mit den theoretischen Anschauungen des Forschers überein und konnte unmittelbar als experimenteller Beleg für deren Richtigkeit verwendet werden. Jetzt freilich wissen wir, dass das ausser Kohlensäure erhaltene Gas nicht den Paarling, das Radikal Methyl CH_3 darstellt, sondern den Kohlenwasserstoff Dimethyl oder Äthan $CH_3 — CH_3$, und dass die frühere elektrochemische Auffassung des Vorganges durchaus irrtümlich ist. Das Gleiche gilt für die Elektrolyse des baldriansauren Kaliums und die daraus gezogenen Schlüsse. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse verlaufen die

Umsetzungen bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums folgendermassen:

In wässeriger Lösung ist das Salz $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OK \end{smallmatrix}$ der Hauptsache nach gespalten in die Ionen $\left(CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}\right)^-$ und $(K)^+$. Sobald durch die Elektroden Strom zugeführt wird, wandern die negativen Ionen, die Säurereste zur positiven, die positiven Metallionen zur negativen Elektrode; sowie die Ionen an die Elektroden kommen und dort ihre elektrischen Ladungen abgeben, verlieren sie die Fähigkeit, als fertige Moleküle aufzutreten, sie werden Bruchstücke von Molekülen mit freien Valenzen, Reste, welche irgendwelchen chemischen Änderungen unterliegen. Aus dem Kaliumion wird nach Verlust seiner elektrischen Ladung an der Kathode ein Kaliumatom, das mit dem Wasser der Lösung sich umsetzt zu Wasserstoff und Ätzkali:

$$K + H_2O = KOH + H \text{ oder richtiger}$$
$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2.$$

Je zwei Atome Wasserstoff lagern sich zusammen zu einem Molekül H_2 gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffs. An der Anode wird aus dem Säureion der Essigsäurerest $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix}$, der sich je nach Umständen vorwiegend in zwei Richtungen umsetzt:

I. Umsetzung des Säurerestes mit dem Lösungswasser:

$$2\,CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix} + H_2O = 2\,CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + O.$$

Zum Teil entweicht der neben der regenerierten Säure auftretende Sauerstoff gasförmig, zum Teil bewirkt er Nebenreaktionen, deren Art und Betrag von Konzentration, Temperatur und ähnlichen Umständen abhängt.

II. Gegenseitige Einwirkung der Säurereste — der entladenen Säureionen:

$$2\,CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix} = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Wenn die Salzlösung verdünnt und die Stromdichte niedrig ist, so sind die Verhältnisse für das Zustandekommen von Fall I günstig, da die Reste vorwiegend nicht auf ihresgleichen, sondern auf Wassermoleküle treffen; ist dagegen die Lösung konzentriert und die Stromdichte hoch, so sind die entladenen Ionen auf einen kleinen Raum zusammengedrängt und die Wahrscheinlichkeit gross, dass sie nicht auf Wassermoleküle, sondern auf ihresgleichen treffen und unter sich nach Gleichung II reagieren.

Man sieht, unsere heutige Auffassung erklärt die elektrolytische Zersetzung des essigsauren Kaliums durchaus befriedigend und giebt auch Rechenschaft darüber, weshalb der Wasserstoff an der Kathode, das Äthan und die Kohlensäure an der Anode auftreten.

Unsere nächste Frage wird sein: Wie weit lässt sich diese Reaktion verallgemeinern? Schon die erste Arbeit Kolbes giebt darüber einigen Aufschluss; er elektrolysierte baldriansaures — nach jetziger Bezeichnung isovaleriansaures — Kalium

$$\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OK \end{smallmatrix}$$

und erhielt thatsächlich im Sinne der obigen Gleichung II an der Anode Isooktan und Kohlensäure:

$$\text{II. } 2\,\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix} =$$
$$\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\!\!<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} + 2\,CO_2.$$

Ausserdem erschienen aber an der Anode noch reichlich andere Produkte, wie Isobutylen (a) und Isovaleriansäureisobutylester (b), deren Entstehung sich leicht durch in anderem Sinne verlaufende Reaktion der Säurereste untereinander erklärt:

$$\text{a. } 2\,\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>C = CH_2$$
$$+ \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + CO_2.$$

$$\text{b. } 2\,\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix} =$$
$$\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>CH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{smallmatrix} CH_2 \cdot CH\!\!<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} + CO_2.$$

Auf die sonstigen Nebenprodukte einzugehen würde uns hier zu weit führen; es genüge die Bemerkung, dass bei keiner der höheren Fettsäuren die Elektrolyse so typisch verläuft, wie bei der Essigsäure, und dass die hiernach als typisch zu betrachtenden Produkte oft der Menge nach ganz zurückstehen, d. h. dass die normale Reaktion überwuchert wird von Nebenreaktionen. Die von Kolbe angebahnte Elektrolyse fettsaurer Salze ist zu betrachten als ein schöner wissenschaftlicher Fund, allein die Ergebnisse gestatten weder weitgehende theoretische Schlüsse noch die Ausbildung einer einigermassen allgemeinen synthetischen Darstellungsmethode von Kohlenwasserstoffen.

Auffälligerweise lässt das Verfahren ganz im Stiche, sobald es auf Säuren der aromatischen Reihe angewendet wird; alle dahingehenden Versuche haben gezeigt, dass sich bei aromatischen Säuren im wesentlichen nur die Gleichung I verwirklicht. Beispiels-

weise bildet sich bei der Elektrolyse von benzoesaurem Kalium unter Entwickelung von Sauerstoff an der Anode fast ausschliesslich Benzoesäure zurück:

$$2\,C_6H_5 \cdot C\langle^{O}_{O-} + H_2O = 2\,C_6H_5 \cdot C\langle^{O}_{OH} + O.$$

Diphenyl, welches analog dem Dimethyl aus Essigsäure zu erwarten wäre,

$$2\,CH_3 \cdot COO- = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2$$
$$[2\,C_6H_5 \cdot COO- = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,CO_2]$$

entsteht nicht. Die geringe unmittelbare Verallgemeinerungsfähigkeit der bei der Essigsäure aufgefundenen Reaktion mag wohl der Grund gewesen sein, weshalb Kolbe die Untersuchung nicht weiterführte, und weshalb auch andere Chemiker lange Zeit durch seine interessanten Beobachtungen wenig zu weiteren Forschungen auf dem Gebiete angeregt wurden. Erst im Jahre 1864 dehnte Kekulé die Elektrolyse auf die Kaliumsalze einiger zweibasischer Säuren, hauptsächlich der Bernsteinsäure und der Fumarsäure aus. Bernsteinsäuresalz lieferte ihm an der Anode Äthylen und Kohlensäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COO- \\ | \\ CH_2 \cdot COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2\,CO_2.$$

Das Ergebnis lässt sich theoretisch leicht verstehen: der Säurerest der Bernsteinsäure spaltet ebenso wie der der Essigsäure seinen Carboxylteil als Kohlensäure ab; der übrig bleibende Kohlenwasserstoffrest $-CH_2-CH_2-$ ist nicht genötigt, mit einem zweiten seinesgleichen zusammenzutreten, um ein existenzfähiges Molekül zu bilden, sondern er kann einfach durch Verwendung der beiden freien Valenzen zu einer weiteren Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, also durch eine doppelte Bindung derselben, den bekannten ungesättigten Kohlenwasserstoff Äthylen erzeugen. Ganz analog bildet sich aus fumarsaurem Kalium Acetylen und Kohlensäure:

$$\begin{array}{l} CH \cdot COO- \\ \| \\ CH \cdot COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH \\ ||| \\ CH \end{array} + 2\,CO_2.$$

Auch diese interessanten Umsetzungen erwiesen sich als keiner erheblichen unmittelbaren Verallgemeinerung fähig und auch diese Untersuchung erlebte zunächst keine Fortsetzung. Diese erfolgte erst im Jahre 1891 durch Crum Brown und Walker, welchen es gelang, auf Grund eines neuen Gedankens eine elektrosynthetische Methode von grossem wissenschaftlichem Interesse und ziemlicher Allgemeinheit auszuarbeiten.

Die Ester der Fettsäuren sind keine Elektrolyte, also nicht in Ionen gespalten; bei zweibasischen Säuren sind zwei Arten von Estern bekannt: neutrale Ester, bei welchen beide Carboxylgruppen verestert sind und saure Ester, bei welchen nur eine Carboxylgruppe verestert, die andere frei und zur Salzbildung befähigt ist. Solche Salze saurer Ester verhalten sich chemisch wie die Salze einbasischer Säuren und das Gleiche trifft, wie zu erwarten, auch bei der Elektrolyse zu. Eine Nebeneinanderstellung des Verlaufes der Elektrolyse bei essigsaurem Kalium, was uns ja bekannt ist, und beim Estersalze der entsprechenden zweibasischen Säure, der Carboxylessigsäure oder Malonsäure, wird den Sachverhalt sofort klar machen:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \cdot COOK = CH_3 \cdot CO\overset{-}{O} + \overset{+}{K}. \\ \quad COOC_2H_5 \qquad COOC_2H_5 \\ \quad / \qquad\qquad\quad / \\ CH_2 \cdot COOK = CH_2 \cdot CO\overset{-}{O} + \overset{+}{K}. \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,CH_3 \cdot COO- = CH_3 \cdot CH_3 + 2\,CO_2. \\ \quad COOC_2H_5 \qquad COOC_2H_5\;COOC_2H_5 \\ \quad / \qquad\qquad\quad / \\ 2\,CH_2 \cdot COO- = CH_2 \cdot CH_2 + 2\,CO_2 \end{array}\right.$$

Der Essigsäurerest liefert also Dimethyl = Äthan, der carboxylierte Essigsäurerest dicarboxyliertes Dimethyl = dicarboxyliertes Äthan = Bernsteinsäure in Form des neutralen Esters. Da neutrale Ester keine Elektrolyte sind, also der weiteren Einwirkung des Stromes nicht unterliegen, so ist trotz einiger Nebenreaktionen, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, die Ausbeute an synthetischem Bernsteinsäureester aus Maloesäureestersalz befriedigend. Das Verfahren ist einer Verallgemeinerung nach verschiedenen Richtungen fähig, und wir wollen uns die einfachste vorführen, die synthetische Darstellung komplizierter Säuren der Bernsteinsäurereihe.

Elektrolysieren wir eine Lösung des Esterkaliumsalzes der Bernsteinsäure, so erhalten wir an der Anode die Umsetzung:

$$2\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2,$$

wir gelangen von der Bernsteinsäure zur Adipinsäure in Gestalt ihres neutralen Esters. Stellen wir uns nunmehr das Estersalz der Adipinsäure dar und elektrolysieren es, so tritt an der Anode der neutrale Ester der Sebacinsäure auf:

$$2\begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2$$

und schliesslich durch Elektrolyse des Estersalzes der Sebacinsäure die *n*-Dekahexandikarboesäure als neutraler Ester:

$$2\begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_6 \\ | \\ CH_2\cdot COO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ (CH_2)_{14} \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2.$$

Man gelangt also durch elektrolytische Synthese in diesem Falle sehr rasch von einfachen zu sehr komplizierten Kohlenstoffverbindungen, man baut aus einer der einfachsten zweibasischen Säuren, der Malonsäure eine Reihe von hochmolekularen Vertretern dieser Körperklasse auf, indem man schrittweise von der Malonsäure zur Bernsteinsäure, zur Adipinsäure, zur Sebacinsäure, endlich zur Dekahexandikarboesäure aufsteigt auf einem Wege, der einen Einblick in den Bau der Moleküle gestattet, so dass diese hochmolekularen Säuren in ihrer Struktur als bekannt gelten können. Solche Verfahren sind theoretisch wertvoll; denn unsere Anschauungen über den Bau der Moleküle chemischer Verbindungen sind keineswegs streng bewiesen, sondern hypothetisch; sie gründen sich auf Wahrscheinlichkeitsbeweise und müssen als Annäherungen an die Wahrheit betrachtet werden, gerade wie der symbolische Ausdruck des Aufbaues der Moleküle, die Strukturformeln. Eine auf Wahrscheinlichkeitsbeweisen beruhende Anschauung wird aber um so sicherer, je grösser die Anzahl der Wahrscheinlichkeitsbeweise, der dafür sprechenden Thatsachen wird, und je verschiedenartiger die chemischen Umsetzungen sind, aus denen die Schlüsse gezogen werden, desto bindender sind sie, desto besser gestützt erscheint die Hypothese. Ist das benutzte synthetische Verfahren solcher Verallgemeinerung fähig, dass man nicht nur bereits bekannte Verbindungen darstellen kann, sondern auch noch darüber hinaus zu bisher unbekannten gelangt, so wird selbstverständlich dadurch sein Wert beträchtlich erhöht; denn jede derartige, durch Synthese gewonnene und nunmehr wohlbekannte Verbindung ist zu vergleichen mit einer weiter aufgestellten Laterne an einer ins Dunkle hinausführenden Strasse, mit einer in fremdem, unkultiviertem Lande neu gegründeten Station, welche für die weitere Erforschung des umliegenden Gebietes als fester Stützpunkt dient.

v. Miller und seine Schüler haben 1895 mit Erfolg die Methode von Kolbe und von Crum Brown und Walker kombiniert, indem sie ein Gemisch eines Fettsäuresalzes und eines Estersalzes einer zweibasischen Säure der Elektrolyse unterwarfen. Beispielsweise liefert essigsaures Kalium an der Anode den Essigsäurerest, welcher früheren Darlegungen zufolge sich umsetzt nach der Gleichung:

$$2\,CH_3\cdot COO- = CH_3\cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Entsprechend reagieren die aus dem Estersalze der Bernsteinsäure entstehenden Reste:

$$2\begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CHCOO- \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} + 2\,CO_2.$$

Fliesst nun der Strom durch ein Gemisch der beiden Salze, kommen also gleichzeitig an der Anode die Reste

$$CH_3\cdot COO- \text{ und } \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot COO- \end{array}$$

zur Abscheidung, so ist offenbar Gelegenheit gegeben, dass die Bruchstücke dieser Reste

$$-CH_3 \text{ und } \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2- \end{array}$$

nicht nur unter ihresgleichen reagieren und sich zu Äthan bezw. Adipinsäureester zusammenlagern, sondern es kann auch der eine mit dem andern zusammentreten und man erhält $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, den Ester der gewöhnlichen Bittersäure. Rein mathematisch aufgefasst werden alle 3 Fälle gleich oft eintreten, d. h. man wird äquivalente Mengen von Äthan, Adipinsäureester und Buttersäureester erhalten. Thatsächlich ist aber meist die Entstehung eines Produktes vorzugsweise begünstigt und so bildet sich beispielsweise aus dem Gemische von Buttersäuresalz und Bernsteinsäureestersalz

hauptsächlich das aus zwei ungleichen Bruchstücken sich aufbauende Produkt, der Capronsäureester, während die übrigen Substanzen zurücktreten; aus den Resten

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO— \text{ und } \begin{array}{l} CH_2 \cdot COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COO— \end{array}$$

entstehen die Bruchstücke

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2— \text{ und } \begin{array}{l} CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5, \\ | \\ CH_2— \end{array}$$

welche vorwiegend nicht mit ihresgleichen sich verknüpfen, sondern das eine mit dem andern unter Bildung von Capronsäureester

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5;$$

die Elektrosynthese eignet sich also in diesem Falle als Darstellungsmethode.

Einer anderen elektrolytischen Synthese sei noch mit wenig Worten gedacht. Manche Ester von Säuren bilden mit Natrium salzartige, in Wasser lösliche Verbindungen, welche das Natriummetall nicht an Sauerstoff gebunden enthalten, wie das bei den gewöhnlichen Salzen zutrifft, sondern an Kohlenstoff, welche also zur Klasse der metallorganischen Verbindungen gehören:

$$CH_2{<}{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5} \qquad CH_2{<}{COO\,Na \atop COO\,Na} \qquad \underset{Na}{CH}{<}{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5}$$

Malonsäureester — Malonsaures Natrium — Natriummalonsäureester.

Derartige metallorganische Verbindungen sind Elektrolyte mit den Ionen Natrium und Esterrest und es leuchtet ein, dass bei ihrer Elektrolyse synthetische Vorgänge zu erwarten sind. Die Versuche, welche Mulliken 1894 und Weems 1895 veröffentlicht haben, bestätigen dies; so entsteht bei der Elektrolyse von Natriummalonsäureester Äthantetracarbonsäureester:

$$2\,\underset{|}{CH}{<}{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5} = \begin{array}{l} CH{<}{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5} \\ | \\ CH{<}{COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5} \end{array}$$

Von ganz anderer Seite her ist die organische Chemie durch die Elektrochemie um ein wichtiges Hilfsmittel bereichert worden, nämlich durch die systematischen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Säure und ähnlicher Körper. Es sind dabei vornehmlich durch die Untersuchungen von Ostwald und seinen Schülern Gesetzmässigkeiten aufgefunden worden, welche Schlüsse auf die Struktur der betreffenden Substanzen gestatten und auch ermöglichen, die Basicität von Säuren zu erkennen. Für solche Zwecke reichen ja in vielen Fällen die bekannten chemischen Verfahren für sich allein oder in Verbindung mit schon lange geübten physikalischen Methoden aus; recht oft aber trifft dies nicht zu und der Chemiker ist sehr froh um jedes neue Hilfsmittel, welches ihm als Leuchte dienen kann. Hier haben nun die Gesetzmässigkeiten, welchem die elektrolytische Leitfähigkeit gehorcht, schon sehr schätzenswerte Dienste geleistet und werden es weiterhin thun. Leider eignet sich eine nähere Darlegung dieses Gegenstandes nicht für den engen Rahmen dieses Vortrages.

Jedenfalls geht aus dem Bisherigen hervor, dass schon heute die Elektrochemie organischer Verbindungen für die wissenschaftliche organische Chemie eine solche Bedeutung hat, dass sie nicht mehr als etwas Nebensächliches betrachtet werden kann, was der reine Chemiker getrost einigen Spezialisten überlässt und nicht weiter beachtet. Anders liegt bis jetzt die Sache für die technische Chemie der Kohlenstoffverbindungen; keine elektrolytische Darstellungsmethode hat bis jetzt technische Bedeutung erlangt und es ist vorläufig auch keine Aussicht dazu vorhanden. Soweit es sich also um die Elektrolyse organischer Substanzen handelt, hat der technische Chemiker nur dasjenige Interesse daran, welches er für jeden beliebigen Fortschritt der wissenschaftlichen Chemie hat und haben muss, da Wissenschaft und Technik wohl bei keinem anderen Fache so nahe Beziehung haben wie bei der Chemie.

Dem gegenüber hat eine Art sekundärer Verwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie für die Technik nicht minderes Interesse wie für die Wissenschaft; ich meine die elektrolytischen Reduktions- und Oxydationsprozesse.

Die an der Kathode entladenen Kationen können nämlich als Reduktionsmittel, die an der Anode entladenen Anionen als Oxydationsmittel dienen. Dies ist sofort zu ersehen, wenn man sich eine Reihe von Kationen bezw. Anionen anschreibt:

Kationen: H, K, Na, Zn, Fe, Sn, Al u. s. w., also Wasserstoff und sämmtliche Metalle.

Anionen: OH, NO_3, SO_4, Cl, Br, J u. s. w., also Hydroxyl und sämmtliche Säurereste.

An der Kathode treten Wasserstoff, Alkalimetall, Zink, Eisen u. s. w. im Entstehungszustande, folglich in einer Form auf, in welcher sie zu Reduktionswirkungen besonders befähigt sind, und wenn reduzierbare Substanzen in der die Kathode um-



spülenden Flüssigkeit gelöst sind, so unterliegen sie der Reduktion, einerlei, ob sie Elektrolyte sind oder nicht; denn die Reduktion ist ja eine rein chemische Wirkung der entladenen Kationen, keine primäre Wirkung des Stromes.

An der Anode treten Hydroxyl- und Säurereste auf, welche oxydierend wirken, entweder in der Weise, dass sie oxydierbaren Körpern direkt Wasserstoff entziehen unter Übergang in Wasser oder Säure, oder so, dass sie mit dem als Lösungsmittel vorhandenen Wasser reagieren unter Abspaltung von verfügbarem Sauerstoff und Umwandlung in Wasser bezw. Säure.

$$\text{Entweder}\begin{cases} HO^{-} + H = H_2O \\ SO_4^{=} + 2H = H_2SO_4 \\ Cl^{-} + H = HCl \end{cases}$$

$$\text{Oder}\begin{cases} 2HO^{-} = H_2O + O \\ SO_4^{=} + H_2O = H_2SO_4 + O \\ 2Cl^{-} + H_2O = 2HCl + O \end{cases}$$

Handelt es sich um die Säurereste der Halogenwasserstoffsäuren, also einfaches Chlor, Brom, Jod, so kann natürlich Oxydation und Halogenisierung gleichzeitig eintreten.

Allgemein gilt: Eintauchen einer Kathode wirkt wie Zusatz eines Reduktionsmittels, Eintauchen einer Anode wie Zusatz eines Oxydationsmittels; an Stelle einer abgewogenen Menge eines derartigen Reagens tritt eine gemessene Menge Strom. Verwendet man beispielsweise als Elektrolyten Natronlauge, so reduziert man mit Natrium in stark alkalischer Lösung; nimmt man eine Sodalösung, so hat man eine schwach alkalische, nimmt man essigsaures Natrium je nach Belieben eine schwach saure, schwach alkalische oder neutrale, nimmt man Schwefelsäure, eine stark saure Reduktionsflüssigkeit. Bedient man sich in einer Natriumionen enthaltenden Kathodenflüssigkeit einer Quecksilberkathode, so reduziert man mit Natriumamalgam und zwar je nach Bedarf in alkalischer, saurer oder neutraler Lösung.

In ganz der nämlichen Weise lassen sich die verschiedensten Versuchsbedingungen nach Wunsch herstellen bei der elektrolytischen Oxydation.

Obgleich die Versuche in den eben erläuterten Richtungen noch nicht besonders zahlreich sind und grossenteils erst aus den letzten Jahren stammen, so liegen doch schon viele interessante und zum Teil auch technisch wichtige Ergebnisse vor. Die frühesten Untersuchungen rühren von F. Goppelsroeder aus den Jahren 1874—1886 her und behandeln die Erzeugung und Bleichung von Farbstoffen auf elektrochemischem Wege; durch Oxydation von Anilinsulfat erhielt Goppelsroeder Anilinschwarz, von Rhodankalium Kanarin; wird ein Gewebe mit solchen Lösungen getränkt, über eine als Kathode dienende Bleiplatte gespannt und mit einem Blei- oder Platinstift als Anode darüber weggefahren, so zeichnen sich die Bahnen des Stiftes ab als im Stoff fixierte, nicht auswaschbare schwarze oder gelbe Linien. Man kann so leicht Schriftzüge oder Muster waschecht auf Geweben anbringen. Auch der umgekehrte Prozess ist ohne Schwierigkeit durchführbar; tränkt man etwa ein Stück türkischrot gefärbten Zeuges mit Kochsalzlösung, so lässt sich durch einen als Anode stromleitenden Platinstift an den Berührungsstellen das Rot weiss ätzen, man erhält weisse Muster auf rotem Grunde. Praktischer Gebrauch in grösserem Massstabe ist einstweilen von diesen Beobachtungen noch nicht gemacht worden.

Wenden wir uns nun zur elektrochemischen Reduktion von Nitrokörpern. Die Reduktion verläuft je nach Art des Reduktionsmittels verschieden und so hat man durch Reduktion auf dem gewöhnlichen chemischen Wege aus dem Nitrobenzol folgende hauptsächlichen Reduktionsprodukte gewonnen: Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Anilin.

1. $2C_6H_5NO_2 + 6H = 3H_2O + C_6H_5N\overset{O}{\frown}NC_6H_5.$
2. $2C_6H_5NO_2 + 8H = 4H_2O + C_6H_5N = NC_6H_5.$
3. $2C_6H_5NO_2 + 10H = 4H_2O + C_6H_5NH - NHC_6H_5.$
4. $C_6H_5NO_2 + 6H = 2N_2O + C_6H_5NH_2.$

Alle diese Produkte sind auch auf elektrochemischem Wege, zum Teil in sehr guter Ausbeute erhalten worden. Nitrobenzol ist gar kein Elektrolyt, beteiligt sich also gar nicht an der Elektrolyse und wird rein sekundär durch die entladenen Kationen reduziert, wenn es in dem die Kathode umspülenden Elektrolyten gelöst zugegen ist. An theoretischem und praktischem Interesse werden diese Umsetzungen aber überboten durch Ergebnisse, welche fast gleichzeitig von Gattermann und von Clement und Noyes im Jahre 1893 aufgefunden wurden. Diese Chemiker erhielten bei der elektrolytischen Reduktion von in Schwefelsäure gelöstem Nitrobenzol p-Amidophenol bezw. Amidophenolsulfonsäure; ein unerwartetes und sehr wichtiges Resultat, eine Umsetzung, die bis dahin auf keinem anderen, rein chemischen Wege zu erzielen war.

$$C_6H_5NO_2 \;(NO_2;\ H, H, H, H, H) + 4H = H_2O + C_6H_4(NH_2)(OH) \;(NH_2;\ H, H, H, H;\ OH)$$

Gattermann gab auch gleich die richtige Erklärung für die merkwürdige Reaktion; zuerst entsteht als Reduktionsprodukt Phenylhydroxylamin, welches dann unter dem Einflusse der Schwefelsäure sich umlagert in Amidophenol:

$$1.\quad \begin{array}{ccc} & NO_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & H & \end{array} + 4\,H = H_2O + \begin{array}{ccc} & NHOH & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & H & \end{array}.$$

$$2.\quad \begin{array}{ccc} & NHOH & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & H & \end{array} = \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & OH & \end{array}.$$

Die Beobachtung von Noyes und Clement unterscheidet sich von der Gattermann's nur dadurch, dass infolge etwas anderer Versuchsbedingungen die Reaktion nicht bei der Phase 2 stehen bleibt, sondern durch die Schwefelsäure noch Sulfonierung erfolgt:

$$3.\quad \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & OH & \end{array} + H_2SO_4 = H_2O + \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & SO_3H \\ & OH & \end{array}.$$

Die Ausdehnung dieser Untersuchungen auf eine lange Reihe anderer Nitrokörper hat den Erfolg gebracht, dass wir schon jetzt, 3 Jahre nach der Entdeckung, gut unterrichtet sind über die Gesetzmässigkeiten, denen diese Art elektrochemischer Reduktion unterliegt. Eine grosse Anzahl der so zu gewinnenden Substanzen besitzt grosses technisches Interesse. Es sei hier nur erinnert an das p-Amidophenol, welches in der Photographie unter dem Namen Rodinal als Entwickler dient gleichwie sein Methylderivat, das Monomethyl-p-Amidophenol unter der Bezeichnung Metol. Zugleich ist das p-Amidophenol die Muttersubstanz eines vielgebrauchten Arzneimittels, des Phenacetins, welches Acetyl-p-Amidophenylaethyläther ist:

$$\begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & OH & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & NH\cdot COCH_3 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & OC_2H_5 & \end{array}.$$

p-Amidophenol — Phenacetin

Auch zur direkten Gewinnung von Farbstoffen hat die elektrochemische Reduktion Anwendung gefunden, so zur Erzeugung des als schwarzer Beizenfarbstoff wichtigen Naphtazarins, eines Dioxynaphtochinons, welches aus schwefelsaurer Lösung von $\alpha_1\alpha_4$– und $\alpha_1\alpha_3$– Dinitronaphtalin an der Kathode entsteht.

Weniger untersucht als elektrische Reduktionsprozesse sind elektrolytische Oxydationsvorgänge, obgleich auch sie eine reiche Ausbeute an wissenschaftlich und technisch wichtigen Funden zu liefern versprechen. Natürlich erhält man hierbei zum Teil die nämlichen Produkte, welche auch mittels der üblichen chemischen Oxydationsmittel entstehen; zum Teil treten aber auch Substanzen auf, die man bisher durch Oxydation nicht erhalten konnte, beispielsweise durch elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols der p-Nitrobenzylalkohol

$$\begin{array}{ccc} & NO_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & CH_3 & \end{array} + O = \begin{array}{ccc} & NO_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & CH_2OH & \end{array},$$

während alle rein chemischen Oxydationsmittel zur p-Nitrobenzoesäure führen.

$$\begin{array}{ccc} & NO_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & CH_3 & \end{array} + 3\,O = H_2O + \begin{array}{ccc} & NO_2 & \\ H & \bigcirc & H \\ H & & H \\ & COOH & \end{array}.$$

Früher ist schon erwähnt worden, dass Oxydation und Halogenisierung an der Anode gleichzeitig eintreten können, wenn Chlor, Brom und Jod die Anionen sind. Dieser Art von Umsetzung gehört die Bildung von Jodoform an, welches sehr rein und ausgiebig entsteht in einer mit Alkohol versetzten Lösung von Soda und Jodkalium:

$$C_2H_5OH + 10\,J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ.$$

Auf diesem elektrochemischen Wege wird seit mehreren Jahren Jodoform fabrikmässig hergestellt, und dieses elektrochemische Produkt wird wegen seiner Reinheit besonders geschätzt.

Zum Schlusse mögen noch zwei nur auf elektrochemischem Wege technisch herstellbare Produkte kurz besprochen sein, welche zwar nicht der organischen Chemie angehören, aber doch für sie eine nicht zu unterschätzende Bedeutung besitzen, die sich noch beträchtlich steigern wird: das Calciumcarbid und das überschwefelsaure Ammonium.

Calciumcarbid bildet sich im elektrischen Ofen aus Kalk und Kohle:

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO.$$

Es zeichnet sich dadurch aus, dass es sich mit Wasser umsetzt in Acetylen und Kalk:

$$CaC_2 + H_2O = CaO + CH \equiv CH.$$

Die Frage nach der Wichtigkeit des Acetylens für die Beleuchtungstechnik, die damit verknüpften Vorteile und Gefahren berühren uns hier nicht; aber zweifellos wird die organische Chemie daraus Nutzen ziehen, dass ein so reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff wie das Acetylen, dank der fabrikmässi-

gen Gewinnung des Calciumcarbids, ihr weit bequemer und ausgiebiger zur Verfügung steht als früher.

Das überschwefelsaure Ammonium, welches bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Ammonium an der Anode entsteht:

$$O_2S<^{ONH_4}_{ONH_4} = \left(O_2S<^{O}_{ONH_4}\right)^{--} + (NH_4)^+$$

$$2\,O_2S<^{O-}_{ONH_4} = O_2S<^{O\text{——}O}_{NH_4\,NH_4}>SO_2$$

ist ein weiterer Vertreter der schon zahlreich vorhandenen Oxydationsmittel, da es in Gegenwart von Wasser sich leicht umsetzt in saures schwefelsaures Ammonium und Sauerstoff:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = 2\,NH_4HSO_4 + O.$$

Man könnte nun glauben, es sei ziemlich gleichgültig, ob die grosse Zahl der bereits bekannten Oxydationsmittel noch um ein weiteres vermehrt werde oder nicht; das wäre jedoch unberechtigt. Jedes Oxydationsmittel hat besondere Eigentümlichkeiten, die es für gewisse Zwecke besonders geeignet machen und es befähigen, in bestimmten Fällen Wirkungen hervorzubringen, die mit keinem andern Oxydationsmittel zu erreichen sind; jedes neue Oxydationsmittel bedeutet also eine wertvolle Bereicherung unseres Reagentienschatzes. Für die Richtigkeit dieser Behauptung hat das überschwefelsaure Ammonium schon den Beweis geliefert. Man kann mit seiner Hilfe den Benzolkern unmittelbar hydroxylieren in Fällen, wo kein anderes Oxydationsmittel dies vermag; so gelangt man von *o*-Nitrophenol direkt zum Nitrohydrochinon

$$C_6H_4(OH)(NO_2) + O = C_6H_3(OH)_2(NO_2),$$

(Ring: OH; H, NO_2; H, H; H + O = OH; H, NO_2; H, H; OH)

von der Salicylsäure zur Hydrochinoncarbonsäure

$$C_6H_4(OH)(COOH) + O = C_6H_3(OH)_2(COOH);$$

(Ring: OH; H, COOH; H, H; H + O = OH; H, COOH; H, H; OH)

auch die Überführung von Anthrachinon zu Alizarin, von Alizarin zu Alizarinbordeaux und Alizarincyanin gelingt, Reaktionen, welche teilweise schon technische Verwendung gefunden haben.

Überblicken wir schliesslich den Anteil der Elektrochemie an dem Gesamtgebiete der organischen Chemie, so ist er weder vom rein wissenschaftlichen noch vom technischen Standpunkte aus imponierend gross; aber vielversprechende Anfänge sind allerwärts reichlich vorhanden. Man muss berücksichtigen, dass erst wenige Jahre vergangen sind, seit die Elektrochemie nach langer Ruhepause einen neuen Aufschwung genommen hat; die deutsche elektrochemische Gesellschaft und ihre Zeitschrift, der Mittelpunkt der wissenschaftlichen und technischen Arbeiter auf elektrochemischem Gebiete, steht erst in jugendlichem Alter von 3 Jahren. In kurzer Zeit ist Ansehnliches geleistet worden und wird weiterhin geleistet werden, wenn Wissenschaft und Technik sich gegenseitig unterstützen und ergänzen, wie dies glücklicherweise in unserem Vaterlande in hervorragendem Masse zutrifft. Der wissenschaftliche Arbeiter fragt bei seinen Forschungen nicht, ob sie unmittelbaren Nutzen gewähren, in der sicheren Überzeugung, dass früher oder später, mittelbar oder unmittelbar ihr Wert auch für das praktische Leben zur Geltung kommt; der Techniker unterstützt den Forscher durch Material, Methoden und Apparate, durch Fragen, Probleme und ähnliche Anregungen und bezweifelt nicht, dass die Wissenschaft ihrer Zeit diese Förderung reichlich vergilt. Möge dieser Zustand immer so bleiben!



ÜBER ELEKTROCHEMISCHE EINFÜHRUNG VON HYDROXYL-GRUPPEN IN DAS AZOBENZOL.

Von Dr. *Johann Heilpern.*

Der Gedanke liegt nahe, durch den elektrischen Strom in das Azobenzol, wie dies in ähnlicher Weise z. B. beim Benzol geschehen ist, Hydroxylgruppen einzuführen. Wie die nachfolgenden Untersuchungen, die ich mit thätiger Mithilfe von Herrn Christian Deichler, stud. phil., unternommen habe, zeigen, ist dies, und zwar in genügender Ausbeute, gelungen.

Es gelang vor der Hand nur ein Tetraoxylazobenzol darzustellen; Verbindungen mit weniger Hydroxylgruppen konnten nicht erhalten werden, da ich bei geänderten Versuchsbedingungen, d. h. geringerer Stromstärke und kürzerer Dauer der Elektrolyse, Körper erhielt, die nach dem Analysenergebnis Gemische von Tri- und Tetraoxyazobenzolen zu sein scheinen.

Azobenzol wurde in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in eine Thonzelle gebracht. Als Kathodenflüssigkeit wählt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Ätzkali oder chromsaurem Kalium. Durch das System wurde ein Strom von 3—4 Amp. durch ca. 5 Stunden hindurchgeschickt, und das Ganze während der Operation ausreichend gekühlt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich in der Thonzelle ein grünlichschwarzer, schlammiger Niederschlag aus; derselbe wird nach beendeter Einwirkung des Stromes abgesaugt und von eventuell unverändert gebliebenem Azobenzol durch Lösen in Natronlauge getrennt; aus der dunkelroten Lösung des Körpers wird derselbe durch Salzsäure gefällt und zur Reinigung nochmals in Natronlauge oder Sodalösung gelöst und nochmals mit Salzsäure ausgefällt. Der Körper stellt in trockenem Zustande eine dunkelgrüne, glänzende, amorphe Masse dar. Er ist in Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter, in Eisessig mit gelber Farbe löslich; aus saurer Lösung wird er durch Wasser als dunkelroter Niederschlag gefällt. Die Elementaranalyse ergab:

		berechnet auf $C_{12} H_{10} O_4 N_2$
C	58,82	58,54 %
H	4,12	4,07 „
N	11,70	11,38 „
O	—	26,01 „
		100,00 %.

Es wurden im Durchschnitt aus 5 g Azobenzol 5 g Tetraoxyazobenzol erhalten.

Es wurde eine Acetylverbindung des Körpers dargestellt. Die Substanz wurde mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und der doppelten Menge Natriumacetat ca. 3 Stunden erhitzt, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, und die ausgeschiedene Verbindung aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildet rötlich gelbe Nadeln in Alkohol, Äther leicht löslich. Sch. P. 240—242°.

Die Analyse ergab:

		berechnet auf $C_{18} H_{15} O_7 N_2$
C	58,02	58,23 %
H	4,04	4,04 „
N	7,85	7,54 „
O	—	30,19 „
		100,00 %.

Zu demselben Schlusse, dass vier Acetylgruppen eingetreten sind, gelangt man auch durch Zersetzung des Körpers mit Ätzbaryt und Phosphorsäure und Titration der gebildeten Essigsäure.

Der Körper hat in seinen Eigenschaften sehr grosse Ähnlichkeit mit dem von Benedict und Weselsky*) aus salzsaurem Paradiazophenol und Phlorogluzin dargestellten, in Alkohol unlöslichen Paraazophenolphlorogluzin. Alle Eigenschaften hat er mit meinem Körper gemein, nur ist seine Lösung in Eisessig rötlich gefärbt. Ob mein Körper ein Tetroxyazobenzol in anderer Stellung oder ein Gemisch verschiedener Stellungen ist, konnte vor der Hand nicht ermittelt werden.

Ich bemerke noch, dass der Körper Wolle und Baumwolle in saurer und alkalischer Lösung mit gelber Farbe färbt, die vollkommen licht-, wasch- und säureecht ist.

Die von dem in der Zelle gebildeten Niederschlage abgesaugte Flüssigkeit wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung ein in langen karminroten Nadeln kristallisierter Körper erhalten, dessen geringe Menge und leichte Verharzbarkeit eine nähere Untersuchung unmöglich machten.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd XII S. 227.



SPRECHSAAL.

Noch einmal das Carbid-Patent.

Nachdem durch die Polemik über das Carbid-Patent eine gewisse Klärung in Bezug auf die technische und wissenschaftliche Seite der Frage eingetreten ist, erscheint es mir angezeigt, doch auch noch die patentrechtlich-ökonomische Seite zu berühren, weil hier die Frage eine ganz allgemeine Bedeutung gewinnt.

Die General-Lizenz des Bullier'schen Patentes ist nach den öffentlichen Verlautbarungen von der Gesellschaft „Carbid" auf ein Konsortium elektrochemischer Fabriken übergegangen. Und da die Gesellschaft „Carbid" dem Pariser Erfinder grosse Summen gezahlt hatte, so ist anzunehmen, dass sie ihre Rechte bei der Übertragung auch ihrerseits entsprechend bewertet hat. Zu der Erwerbung der Lizenzen waren die beteiligten Firmen aber nicht freiwillig geschritten. Mehr der Not gehorchend als dem eigenen Trieb mussten sie sich zu einem schweren Opfer entschliessen, weil sie sich in einer



durch das Patentrecht geschaffenen Zwangslage befanden. Ihnen stand nur die Alternative offen: entweder die Calciumcarbid-Industrie an den Nagel zu hängen und zu warten, bis die ausländische Industrie, die während der ein- bis zweijährigen Dauer des Nichtigkeitsprozesses einen uneinbringlichen Vorsprung erlangen musste, ihnen zuvorgekommen wäre; oder die Bedingungen der Patentbesitzer zu erfüllen. In jedem anderen Falle hätten sie sich der Strafverfolgung wegen unberechtigten Eingriffes in ein bestehendes Patent ausgesetzt. Diese Zwangslage der beteiligten Firmen wurde um nichts gemildert, wenn sie wussten, dass die Carbid-Frage bereits eine res judicata sei, nachdem ein hervorragendes Mitglied des Patentamtes sich dahin geäussert hatte, dass „das Patent zu Unrecht erteilt worden' sei, und er es kassieren würde, wo die Sache an ihn gelange."

Ein einzelnes Mitglied repräsentiert zwar noch nicht die ganze Nichtigkeitsabteilung; aber es ist ja bekannt, welches ausschlaggebende Gewicht die Stimme einer Autorität besitzt, die sich persönlich eingehend mit einer zu beurteilenden Sache beschäftigt hat.

Grade dadurch aber, dass in der Calciumcarbid-Frage die beteiligten Firmen für ein faktisch nur noch formell bestehendes Patent erhebliche Opfer bringen mussten, wenn sie die Produktion weiter führen wollten, gewinnt die patentrechtliche Frage eine über den speziellen, an sich nicht weiter interessierenden Fall, weit hinausgehende symptomatische Bedeutung.

Es ist durchaus nicht selten, dass grosse Kapitalaufwendungen für Patente gemacht werden müssen, die bei näherer Prüfung durch die Nichtigkeitsabteilung zu Falle kommen; und aus der Geschichte der Technik der letzten fünfzehn Jahre ist eine genügende Anzahl eklatanter Beispiele dieser Art bekannt. Dadurch gewinnt die moralische und juristische Seite dieser Erscheinungen ein nationalökonomisches Interesse, dessen Tragweite sich noch erhöht, wenn, wie in dem vorliegenden speziellen Falle grosse Beträge nationalen Kapitals nutzlos in das Ausland wandern und so der heimischen Arbeit entzogen werden.

Selbstverständlich wird es sich nicht vermeiden lassen, dass gelegentlich Patente erteilt werden, bei denen sich später herausstellt, dass sie den Bedingungen für die Patentfähigkeit einer Erfindung nicht genügen. Indessen sollten diese Fälle auf ein Minimum beschränkt bleiben, solange bei uns das Vorprüfungsverfahren besteht, dessen Existenzberechtigung ja gerade in der Vermeidung solcher Anomalien beruht.

Nach der Erfahrung scheint aber gerade das Gegenteil der Fall zu sein, wenn man nur die gewerblich verwerteten Patente in das Auge fasst. Ein grosser Teil der erteilten Patente erfährt allerdings nie einen Angriff auf Nichtigkeit, aber nur deshalb nicht, weil ca. 99 % aller erteilten Patente gewerblich nicht ausgebeutet werden. Das eine übrig bleibende Prozent gewerblich wirklich wertvoller und verwerteter Patente wird dagegen in den meisten Fällen angegriffen und die Angriffe werden um so lebhafter, je wertvoller die Erfindung ist. Es wäre von nicht geringem Interesse zu ermitteln, wie oft die Angriffe auf Nichtigkeit von Erfolg begleitet sind, doch würde diese Untersuchung von der vorliegenden Frage zu weit abführen. Auf die Gesamtzahl sämtlicher Patente bezogen, würde die Zahl der für nichtig erklärten Patente allerdings ziemlich gering sein.

Unter dem Gesichtspunkte freilich, dass Monopole, wie sie unter anderem durch Patente wenigstens zeitweiltg garantiert werden, in wirtschaftlicher Hinsicht von Übel seien, könnte man der Nichtigkeitserklärung gerade der wertvollsten Patente nur seinen Beifall zollen. Dann müsste man aber auch die letzte Konsequenz ziehen, indem man die Patente, die staatliche, anerkannte, wenn auch zeitlich beschränkte Monopole schaffen, grundsätzlich beseitigt. Findet man sich aber mit dem Gedanken des Patentwesens ab — und in der Gegenwart ist ja in der That die Möglichkeit, eine zeitweilig monopolisierte Stellung zu erlangen, um so die auf die Erfindung selbst verwandte Mühe sowie das geopferte Kapital an Zeit und Geld wieder zu realisieren, einer der stärksten Hebel für den technischen Fortschritt — so ist nichts sinnwidriger als das Prinzip der Monopolbeseitigung in dem Augenblicke zu entrollen, wo sich ein Patent als wirklich brauchbar und lebensfähig erweist, wie dies bei einem grossen Teil des Publikums, das sich mehr durch Sentiments als durch nüchterne Überlegung leiten lässt, fast zur Gewohnheit geworden ist. Diese Agitation ist um so gefährlicher, weil sie nicht bloss im Publikum in verhängnisvoller Weise Stimmung macht, die einer gesunden industriellen Entwicklung unnennbaren Schaden zu bringen vermag, sondern weil diese Stimmung durch zahlreiche Kanäle eine natürliche Rückwirkung auf die maassgebenden Faktoren ausübt. Und je mehr sich die Furcht Monopole zu schaffen verbreitet, umsomehr muss sich notwendig der subjektive Teil der Rechtsprechung zur grösseren Strenge ausbilden. Das Publikum, unter dem Einfluss einer zweckbewussten Agitation, kann aber sehr leicht blossen Sentiments Raum geben, weil sehr wesentliche Prinzipien der Patentfähigkeit, Neuheit und Erfindungsgedanke, nur relativ sind. Absolut neue Mittel existieren ja in der Physik, Chemie und Mechanik ebensowenig wie absolut neue Zwecke. Alle Erfindungen sind heut nur Kombinationen bekannter Mittel. So ist es denn sehr leicht möglich, dass z. B. das amerikanische Patentamt Neuheit und Erfindungsgedanke wahrnimmt, wo das deutsche Patentamt das Gegenteil konstatiert und umgekehrt. Übt die gegen die Schaffung von Monopolen gerichtete Stimmung im Publikum seine Rückwirkung auf die massgebenden Stellen aus,

folgt die Vorprüfung dieser Stimmung, so entstehen Unzuträglichkeiten, auf die sogleich eingegangen werden soll, oder es hört schliesslich die Erteilung von Patenten ganz auf, was ja von manchen für durchaus wünschenswert erklärt wird. Behält aber die Vorprüfung den Mittelweg bei, so häufen sich die Fälle der Patenterteilung mit darauf folgender Nichtigkeitserklärung mit ihren verhängnisvollen, wirtschaftlichen Konsequenzen.

Welche Schäden hierbei entstehen, ist leicht zu übersehen. Ist ein wichtiger gewerblicher Fortschritt patentiert, so darf die Industrie ihn nicht unberücksichtigt lassen; ist das Patent zu Recht erteilt, so bequemt sie sich gern, Lizenzen zu erwerben. Ist dagegen das Patent anscheinend schwach, angreifbar, zu Unrecht verliehen, wie dies von dem Carbidpatent allgemein angenommen wird, so ist darum die allgemeine Benutzung doch keineswegs gestattet. Auch wer ein zu Unrecht bestehendes Patent wissentlich verletzt, macht sich strafbar; und wer daher seiner Industrie schuldig zu sein glaubt, ihre Fortschritte nicht dem Auslande anheimfallen zu lassen, muss erhebliche Kapitalien für Nonvaleurs opfern. Den Vorteil ziehen die Patentpiraten, die in dem Bewusstsein, dass Patentprozesse sich so lange hinziehen können, bis sie das Patent überlebt haben, frisch darauf los das angeblich zu Unrecht bestehende Monopol verletzen.

Die Nachteile, die eine grössere Strenge bei der Vorprüfung, wie sie in einzelnen Abteilungen des Patentamtes bereits ausgeübt wird, im Gefolge hat, machen sich besonders dem Auslande gegenüber fühlbar. Dem Schreiber dieses ist mehrfach der Fall bekannt geworden, wo der inländischen Industrie beträchtliche Schädigungen dadurch entstanden sind, dass im Auslande nach eingehender Vorprüfung Patente erteilt wurden, die hier mehrere Jahre vorher dem Erfinder versagt worden waren.

Abgesehen von der organischen Chemie, wo man nach dem Stande der Wissenschaft thatsächlich von „neuen Verbindungen" sprechen kann, wenn es sich auch nur um alle mathematisch möglichen Kombinationen und Variationen bekannter Radikale handelt, die übrigens mit bekannten Mitteln herbeigeführt werden, ist bei dem subjektiven und schwankenden Begriff der „Neuheit" und des „Erfindungsgedankens" die Thätigkeit der Vorprüfungs- und Nichtigkeitsinstanz schwer miteinander in Einklang zu bringen, und es treten die Vorteile der englischen Patentgesetzgebung scharf hervor, die eine Vorprüfung in unserem Sinne nicht kennt. Abgesehen von einer bedeutenden Arbeitsersparnis wird hierdurch erreicht, dass über den Wert eines Patentes kaum Unsicherheit entstehen kann. So lange eine Nichtigkeitsklage nicht angestrengt und abgewiesen worden ist, weiss man, dass man sich nur im Besitz eines Provisoriums befindet, dessen Wert von nur geringer Bedeutung ist. Ist dagegen durch die Prozessinstanzen, denen naturgemäss die weitesten Mittel und unbegrenzte Zeit zur Verfügung stehen, die Rechtmässigkeit des Patentes bestätigt worden, so ist ein Ruhepunkt erreicht, und die Bewertungsfrage kann Platz greifen. Die nachteiligen Folgen verschiedener Auffassung zweier Abteilungen derselben Behörde in der gleichen Sache, die dem deutschen Patentwesen den Stempel der Unsicherheit aufgedrückt hat, kann in England gar nicht auftreten.

Um nochmals auf die Carbid-Frage zurückzukommen, die den Ausgangspunkt für diese Betrachtung bildete, so ist aus den erwähnten Indizien zu schliessen, dass die Nichtigkeitsinstanz den Fehler der Vorprüfungsabteilung wieder gut machen und das Patent aufheben wird. Mit Ausnahme der jetzigen Lizenzträger wird die Industrie dieses Ereigniss freudig begrüssen. Ob aber damit dem Gedanken des Patentrechtes vollständig genügt wird, bleibt eine offene Frage; denn wenn auch die elektrothermische Reduktion der Erdalkalimetalle nach den **Borchers**'schen Arbeiten längst bekannt war, so ist doch die Darstellung von reinem, geschmolzenem Carbid unter Einhaltung bestimmter Mischungsverhältnisse im elektrischen Ofen eine wirkliche Erfindung **Moissans** und seines Assistenten **Bullier**. Die Vorprüfung hätte es verhindern müssen, dass die Fassung des Patentanspruches in einer so umfassenden und unspezifizierten Form gewährt worden ist. In diesem Falle wäre einer guten und brauchbaren Erfindung der patentrechtliche Schutz erhalten geblieben und ein gutes Quantum öffentlichen Unwillens und Missbehagens wäre erspart worden, das nun erst durch den Spruch der Nichtigkeitsinstanz aus der Welt geschaffen werden wird.

Berlin-Wilmersdorf. Dr. H. Lux.

Auch zur Carbid-Frage.

In den vorstehenden Ausführungen berührt Herr Dr. H. Lux eine Seite der Carbid-Frage, in welcher ich ihm bis auf einzelne Ausnahmen nur beipflichten kann.

Zu den Ausnahmen gehören die Klagen des Herrn Verfassers über die wahrscheinlich unnötige Ausgabe zum Ankauf des Bullierschen Patentes. Selbst der beste Geschäftsmann wird sich einmal verrechnen, und die Frage der Bewertung eines eben erteilten Patentes gehört gewiss zu den schwierigsten Rechenexempeln in der kaufmännischen Praxis. Wer da in eine Grube fällt, fällt eben selbst hinein. So viel ich an unserem Patentamte auszusetzen habe, in diesem Punkte kann ich dem schon arg belasteten Sündenbocke keine Schuld beimessen. Dass ein erteiltes Patent noch lange nicht unantastbar ist, muss jeder wissen, der sich auf Patentgeschäfte einlässt, und darf diesen Faktor in keinem Falle bei der Bewertung eines anzukaufenden Patentes ausser Acht lassen.

Wenn dann aber der Herr Verfasser die Widersprüche in der ganzen Arbeitsweise und die Verfassung unseres Patentamtes tadelt, so kann ich ihm



nicht nur vollständig beipflichten, sondern ich kann ihn noch übertrumpfen, indem ich die Überzeugung zum Ausdruck bringen muss, dass von allen Patentämtern der zivilisierten Welt das deutsche Patentamt am allerwenigsten seinen Zweck erfüllt. Gerade in dem Vorprüfungs- und Beschwerdeverfahren tritt leider nur zu oft ein solcher Mangel an Verständnis für die Verhältnisse der Praxis und damit für den Kernpunkt einer wirklich brauchbaren Erfindung zu Tage, dass hier wohl die grösste Gefahr für die gesunde Entwickelung des ganzen deutschen Patentwesens liegt. Unser deutsches Patentgesetz, ein Konkokt aus fremdländischen, unter ihren heimischen Bedingungen vielleicht recht lebensfähigen Bestimmungen, juristisch-philosophisch angerührt, in der Reichstagsküche von nicht wenigen Köchen gesalzen, bietet dem vielfach recht schulmeisterlich veranlagten Vor-, Weiter- und Nachprüfern leider eine nur zu bequeme Handhabe, in den unglaublichsten Wortplänkeleien mit den Patent-Schutzsuchenden wahre Orgien zu feiern. Fort also mit den zeitraubenden kostspieligen Vorprüfungsstationen aus dem Patentamte! Im besten Falle sitzen doch noch irrende Menschen darin, deren Irrtümer durch Beschwerden und Nichtigkeitsklagen rektifiziert werden müssen.

Um nun auf die speziellen Fälle des Carbidpatentstreites einzugehen, so ist es ja den verehrten Lesern unserer Zeitschrift bekannt, dass ich die Patentansprüche Bullier's (Moissan's) und Willson's stets bekämpft habe. Ich stehe noch heute auf demselben Standpunkte, wie zu Beginn der Polemik, da ich meine Ansichten auf unumstössliche Thatsachen stütze. Die Reaktionen, welche in den in Frage kommenden Patentansprüchen als Erfindungen Moissan's, Bullier's oder in anderen Ländern Willson's hingestellt werden, sind altbekannt. Daran ist nicht zu rütteln.

Aber jeder der meine früheren Ausführungen über diesen Gegenstand gelesen hat, wird auch die Anerkennung nicht übersehen haben, welche ich denjenigen ausgesprochen, die eine Carbidindustrie ins Leben gerufen haben. So wenig sich die Thatsache bestreiten lässt, dass ich, wie meine Veröffentlichungen zeigen, schon lange vor Moissan und Willson Calciumcarbid, hergestellt durch Reduktion von Kalk mit elektrisch erhitztem Kohlenstoff, in Händen gehabt habe, so freimütig habe ich in meinen Vorträgen über die Carbid-Frage zugegeben, dass ich nach dem Metalle suchend, den Wert des Carbides und seiner Darstellungsmethode nicht erkannt habe. Das Verdienst dieser Erkenntnis, auch wenn sie durch einen glücklichen Zufall geweckt sein sollte, gebührt Willson oder Moissan und Bullier oder allen dreien. Möge der sogenannte Erfinder durch Patente und durch andere Erfolge belohnt werden; ich missgönne ihm dieselben nicht; ich bin an keinem der konkurrierenden Unternehmen in irgend einer Weise beteiligt. Wenn aber heute, vielleicht auf Grund meiner Veröffentlichungen, eine Nichtigkeitserklärung der Bullier'schen Patente in Aussicht steht, so kann doch nur den Verfasser der Bullier'schen Patentschrift und den Konstrukteur des Patentanspruches ein Vorwurf treffen. In der Fassung des Patentanspruches und der ganzen Beschreibung liegt die Schwäche; und dies zu erkennen, versagte natürlich auch der Vorprüfungsmechanismus des deutschen Patentamtes, übrigens ein Fall so regelmässiger Wiederkehr, dass wir ihn in jede Patentgleichung als Konstante einzusetzen haben, wenn wir uns nicht nachträglich selbst Vorwürfe machen wollen. Meiner Ansicht nach wäre es nicht die schwierigste Aufgabe in der Abfassung von Patentschriften gewesen, die Verdienste des wirklichen Begründers der Carbid-Industrie, mag er Moissan, Bullier oder Willson heissen, durch ein kräftigeres Patent zu schützen. Ob dies heute noch möglich ist, entzieht sich meiner Beurteilung.

Dr. W. Borchers-Duisburg.



REPERTORIUM.

ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Der **neue elektrische Ofen** von Lelièvre besteht aus einem gemauerten Schacht A, dessen Durchmesser D der Leistungsfähigkeit des Ofens entspricht. Ungefähr 50 cm über seiner Basis B sind in gleichen Abständen von einander entweder horizontal oder unter demselben Winkel geneigt mehrere Elektroden E eingeführt. Durch die Anwendung mehrerer Elektroden wird ein vollkommen regelmässiger Betrieb und eine gleichmässige Verteilung der Wärme erzielt. Ausserdem kann man die Elektroden auswechseln, ohne den Gang des Ofens zu unterbrechen. Die Basis B des Ofens ruht auf einem gusseisernen Ringe G und dieser auf einem 10 cm hohen und 1 cm dicken Cylinder H aus Gusseisen. Die inneren Durchmesser des Ringes und des Cylinders sind gleich dem des Ofenschachtes. Der Ring G wird von zwei parallelen Mauern getragen, deren Entfernung um einige Centimeter grösser als der äussere Durchmesser des Cylinders H ist, damit ein Krümmer J, dessen innerer Durchmesser gleich dem äussern Durchmesser des Cylinders H ist, sich bequem über den letztern schieben lässt. Dieser Krümmer ist mittels eines Gussstücks an eine in seinem Krümmungscentrum liegende Achse K befestigt und konzentrisch um dieselbe drehbar. Durch Vermittlung eines Hebels L, in den das Gussstück endigt und welcher

in ein Triebwerk *OMP* hineingreift, kann der Krümmer in eine schwingende Bewegung versetzt werden, deren Amplitude höchstens 4 bis 5 cm beträgt, so dass das obere Ende des Krümmers auf dem Cylinder *H* hin und her gleitet, stets aber noch mit ihm in Berührung bleibt. Das untere Ende *R* des Krümmers befindet sich im untern, halbcylindrischen Teile eines Troges *S*, dessen innerer Durchmesser um einige mm grösser ist, als der äussere des Krümmers. Das Krümmerende *R* trägt ein Gussstück *U*, welches die Öffnung des Troges abschliesst. Die Wände des Troges sind vertikal.

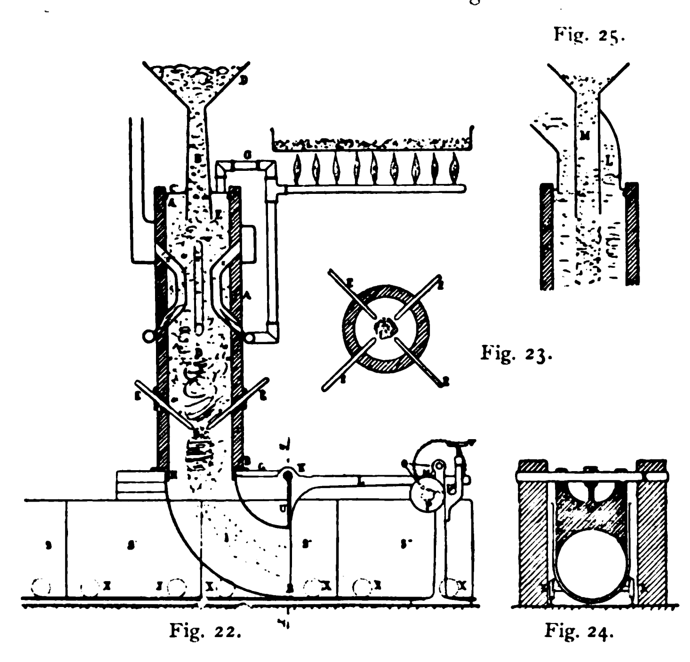


Fig. 22. Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25.

Er setzt sich aus beweglichen, auf Rollen *X* laufenden Teilen S, S_1, S_2, S_3 zusammen. Der obere Teil des Ofens ist durch einen Deckel *C* verschlossen, der in einer mit Sand oder dem gepulverten, zu schmelzenden Materiale gefüllten Rinne *A* aufliegt und in der Mitte eine Öffnung hat, durch welche eine sich nach unten schwach konisch erweiternde Einfüllröhre *B* ca. 25 cm tief in den Schacht hinabreicht. Die Röhre ist oben ausserhalb des Ofens zur Aufnahme der Beschickung trichterförmig erweitert (*D*). — Der zwischen dem Deckel und der Beschickung freibleibende Teil *E* des Ofens dient zum Absitzen des von den entwickelten Gasen mitgerissenen Flugstaubes.

Der Ofenschacht kann oben auch statt des Deckels ein weites gekrümmtes Beschickungsrohr *L* (Fig. 25) tragen, in welchem zentrisch ein zweites engeres Beschickungsrohr *M* (Fig. 25) angebracht ist. Bei dieser Anordnung wird das zu schmelzende Material durch das engere Rohr, und gleichzeitig ein indifferentes Material wie Kohle u. s. w. durch das äussere Rohr eingeführt. Das erstere gelangt so in einer Hülle aus dem indifferenten Material zu den Elektroden, ohne in Berührung mit den Ofenwänden zu kommen.

Bevor der Ofen in Betrieb gesetzt wird, füllt man ihn zunächst völlig mit der Beschickung und setzt dann gleichzeitig mit dem Schluss des Stromes das Betriebswerk *MOP* in Gang. Dasselbe versetzt den Krümmer in eine schüttelnd-schwingende Bewegung, durch welche die Beschickung im Ofen allmählich herabsinkt, die Lichtbogen passiert und schliesslich als fertiges Produkt in den Trog gelangt. Der Betrieb des Ofens ist also ein völlig regelmässiger und kontinuierlicher. —

Die bei der Reaktion entwickelten sehr heissen Gase steigen im Ofenschacht durch das oberhalb der Elektroden befindliche Material auf und wärmen dasselbe vor. Sie werden durch ein im Deckel eingelassenes Rohr *G* abgeführt. Das bei der Calciumcarbidfabrikation freiwerdende Kohlenoxydgas lässt sich zweckmässig als Heizmaterial zum Trocknen des Kalks und der Kohle, oder auch zum weitern Vorwärmen des im Oberschacht befindlichen Gemenges von beiden benutzen. Zum letztern Zwecke werden im Schacht oberhalb der Elektroden Heizröhren *K* angebracht, in welchem das Gas verbrannt wird. Sowohl die vom Lichtbogen entwickelte Hitze als auch die entstehenden Nebenprodukte werden bei dieser Einrichtung möglichst vollständig für den Prozess selbst nutzbar gemacht. — (La revue technique, 1897, VIII, 197.)

W.

In einer kleinen interessanten Brochüre über **Calciumcarbid** und seine Herstellung (vgl. S. 391, Bd. III unsrer Zeitschrift), auch in einigen Patentschriften empfiehlt Raoul Pictet einen neuen, ihm patentierten **Calciumcarbidofen.** Das Prinzip desselben besteht darin, die Erhitzung des Kohle-Kalk-Gemisches nicht ausschliesslich durch die noch verhältnismässig teuere elektrische Hitze zu bewirken, sondern das Gemenge durch andere billigere Heizmittel zunächst allmählich bis zur Weissglut zu bringen und es dann erst der Lichtbogenhitze auszusetzen, welche die Carbidbildung vollendet.

Der Ofen besteht aus einem senkrechten, mit einem Mantel *A* umgebenen Schachte *B* aus einem geeigneten feuerfesten Materiale; er endigt unten in ein zentrales, zum Abfluss des gebildeten Carbids dienendes Rohr, dessen oberes Ende etwas in den innern Ofenraum hineinragt. Der Ofen wird von obenher mit einem fein gepulverten Gemenge von Kalk mit überschüssiger Kohle beschickt, welches entsprechend dem unten erfolgenden Abfliessen des geschmolzenen Carbids durch seine Schwere (nach und nach) im Ofenschacht herabsinkt und in demselben drei Erhitzungszonen von allmählich ansteigender Temperatur passiert. Die Erhitzung der obersten Zone *C* erfolgt durch Verbrennung der überschüssigen Kohle mittels Pressluft, welche durch mehrere Düsen *D* eingeblasen wird; das Kohlekalkgemisch wird dabei auf ca. 1800 bis 2000° erhitzt. In der folgenden Zone *E* wird es der Verbrennungshitze eines Gemenges von Wasserstoff oder



Wassergas mit Sauerstoff oder Luft, welche durch eine oder mehrere Doppelröhren *FG* eingeblasen werden, ausgesetzt und dadurch auf ca. 2300° bis 2400° bis zum beginnenden Erweichen gebracht. Endlich gelangt es in der untersten Zone *H* in den Bereich des Lichtbogens, welcher zwischen den starken Kohleelektroden *JJ* im Centrum des Schachtes überspringt. Der Bogen braucht mithin nur wenig mehr als die für die eigentliche Carbidbildung nötige Hitze zu liefern; der Verbrauch an elektrischer Kraft ist also ein bedeutend geringerer als bei den bisherigen Öfen. Der bei der Reaktion freiwerdende Sauerstoff steigt in die darüberliegende Zone *E* und

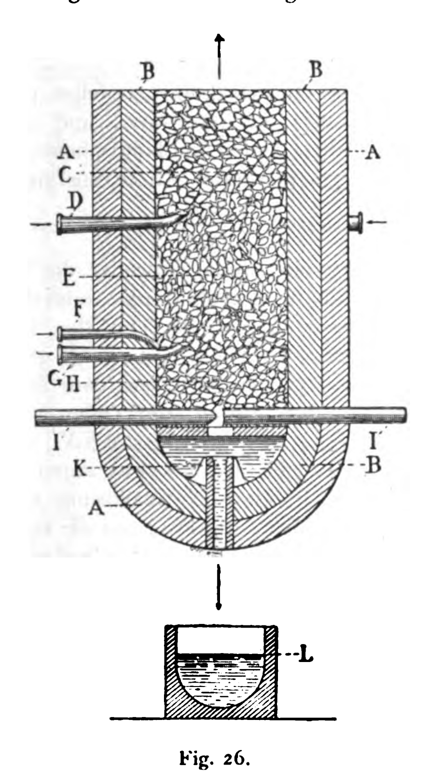


Fig. 26.

beteiligt sich dort an der Verbrennung des Wassergases bezw. Wasserstoffes. Unter Umständen kann man sich natürlich auch unter Fortfall der innern Wasserstoff- bezw. Wassergasflamme auf die Vorwärmung durch Verbrennung der überschüssigen Kohle mittels Pressluft beschränken, wodurch der Bedarf an elektrischer Energie aber wieder grösser wird.

Zum Schutze der unteren Ofenwände gegen die hohe Temperatur des geschmolzenen Carbids ist die Vorrichtung getroffen, dass das Abflussrohr *K* etwas in den Ofenraum hineinragt. Dadurch bildet sich um den Rand des Abflussrohrs herum eine stagnierende Schicht des Carbids, welche sich etwas abkühlt und verdickt, und die darunter befindliche Ofenwandung gegen das über sie hinwegfliessende frische, ca. 3000° heisse Carbid schützt.

Das Gefäss *L* dient zur Aufnahme des abfliessenden Carbids. Der Ofen arbeitet kontinuierlich, wenn für genügendes Nachfüllen der Beschickung gesorgt wird. Die Menge der ihr zugesetzten überschüssigen Kohle muss durch Versuche ausprobiert werden; sie ist abhängig von der Natur und den Mengen der eingeblasenen Gase.

Der hauptsächlichste Vorzug des neuen Ofens ist der, dass er einerseits nur wenig mehr, als die theoretisch notwendige Menge von elektrischer Energie verbraucht, andererseits durch die allmählich ansteigende Erhitzung der Beschickung ein fast gleichmässig chemisch reines Carbid liefert. Pictet berechnet die Gestehungskosten einer Tonne Carbid in diesem Ofen zu frs. 82.—, nämlich:

1000 kg Kalk	frs. 25.—
700 kg pulver. Kohle (zu 12 frs. die Tonne)	„ 8.40
Elektrischer Strom	„ 12.—
Handarbeit	„ 6.—
Zinsen, Amortisation, Generalunkosten u. s. w.	„ 30,60
	frs. 82.—

W.



WIDERSTAND.

Über den Widerstand von wässerigen Salzlösungen in Bewegung. J. Bosi. Il nuov. Cim. (4)5 249—266 1897. Mit dieser Untersuchung beabsichtigt Verf. einen Beitrag zur Entscheidung zwischen zwei Hypothesen über die Natur der Stromleitung in Elektrolyten zu geben; speziell über den Grund der Koncentrationsänderungen an den Elektroden unter dem Einfluss des Stromes. Er charakterisiert diese Hypothesen folgendermassen: Die eine, von Hittorf, nehme verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, und dadurch hervorgerufene Koncentrationsverschiebungen im Elektrolyten an, die andere dagegen, von Arrhenius, nehme an, dass polymerisierte Moleküle in Lösung sind, die sich ebenso wie die gewöhnlichen durch den Strom teilen. Sind z. B. *a* und *b* die Ionen, *a b* die gewöhnlichen Moleküle, so teilen sich die polymerisierten Moleküle $a_2 b_2$ in a und $a b_2$ oder b und $a_2 b$; an der Elektrode lösen sich diese Ionen $a b_2$ und $a_2 b$ wieder auf, und geben Moleküle *a b* ab. (Diese Hypothese ist doch wohl etwas gewagt, vor allem scheint es recht unangebracht, dieselbe Arrhenius unterzuschieben. Ref.). Verf. meint nun, dass die Hittorf'sche Hypothese einen Einfluss der Bewegung des Elektrolyten auf den Widerstand der Lösung unmöglich erscheinen lässt, während nach der zweiten Hypothese wegen der grösseren Masse und Volumen der grossen Ionen ein Einfluss vorhanden sein muss. Er meint weiter, dass die Versuche Edlunds über diesen Gegenstand, der fand, dass der Widerstand eines Elektrolyten sich vermindert, wenn er in der Richtung des positiven Stroms bewegt wird, und umgekehrt, wegen der die Polarisation nicht vermeidenden Versuchsanordnung unsicher seien. Er be-

schreibt eine Versuchsanordnung, welche Fehler durch Polarisation, Isolationsfehler, Temperaturunterschiede etc. vermeiden soll. Mit Hülfe eines Elektrometers wird die Potentialdifferenz an zwei Stellen des sich mit gleichbleibender Schnelligkeit bewegenden und von einem konstanten Strom durchflossenen Elektrolyten gemessen, und zwar bei Bewegung gegen und mit dem positiven Strom, und in der Ruhe. Das Verhältnis der Potentialdifferenzen giebt direkt dasjenige der Widerstände. In folgender Tabelle ist $\frac{r}{r_1}$ das Verhältnis der Widerstände des ruhenden und des im Sinne des Stroms fliessenden, $\frac{r}{r_2}$ dasjenige des ruhenden und des dem Strom entgegenfliessenden Elektrolyten.

	$\frac{r}{r_1}$	$\frac{r}{r_2}$
$Zn\,SO_4$ . . .	1,0251	0,87616
$Cu\,SO_4$ . . .	1,00736	0,98020
$K_2\,SO_4$ . . .	0,99050	0,99932
$K\,NO_3$ . . .	0,98106	1,00960
$K\,Cl$ . . .	0.97888	1,01122

Verf. schliesst aus diesen Zahlen, dass bei Elektrolyten, die durch den Strom Koncentrationserhöhung am positiven Pol erfahren, der Widerstand sich vermehrt, wenn die Flüssigkeit dem Strom entgegenfliesst und umgekehrt; bei Elektrolyten mit Koncentrationserhöhung am negativen Pol dagegen, sich der Widerstand vermindert, wenn die Flüssigkeit dem Strome entgegenfliesst. Verf. meint, dass diese Beobachtungen mit keinen der beiden oben erwähnten Hypothesen im Einklang steht, am besten aber noch mit der sog. Arrhenius'schen. Abgesehen davon, dass man Angaben über Stromstärke vermisst, wäre auch wohl Variierung der Bedingungen, Geschwindigkeit des Elektrolyten, Stromstärke etc. zur Beantwortung einer solchen Frage nötig gewesen. Am bedenklichsten scheint dem Referenten aber, dass die beobachteten Zahlen von $\frac{r}{r_1}$ und $\frac{r}{r_2}$, die übrigens mit ausserordentlich genauen Instrumenten beobachtet sein müssen, da sie auf 0,001 % mitgeteilt sind, nicht für dasselbe Salz um entgegengesetzt gleiche Beträge von dem mittleren Wert $\frac{r}{r} = 1$ abweichen. Da der wirkende Faktor, in diesem Falle die Bewegung der Flüssigkeit, in allen Fällen gleich und entgegengesetzt gewählt ist, müssten es auch die Wirkungen sein. Es wird also wohl auf die Zuverlässigkeit der Zahlen schon in den ersten Dezimalen nicht allzuviel Werl zu legen sein.

H. D.



ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen. St. Bugarszky. Ztschr. f. anorg. Chem. **14**, 145—163. Nicht die Änderung der gesamten Energie, wie von Thomson und Berthelot angenommen wurde, sondern diejenige der freien Energie muss als Mass der von den Affinitätskräften geleisteten Arbeit festgesetzt werden (Helmholtz). Verf. benutzt die Gipps-Helmholtz'sche Gleichung $E = U + T \cdot \frac{dE}{dT}$ (E elektromotorische Kraft, U die gesamte Energie, T die absolute Temperatur in einer stromliefernden reversiblen Zelle), um einerseits die Richtigkeit seiner Voraussetzungen über die in den untersuchten Ketten sich abspielenden Reaktionen zu prüfen (Bestimmung der E. M. K. und deren Temperaturkoëffizient, und Vergleich der daraus berechneten Arbeitsäquivalente mit der anderweither bekannten Wärmetönung), andererseits, wenn die Reaktion zweifellos bekannt ist, die Wärmetönung zu berechnen, und sonach die thermochemischen Daten zu kontrollieren. Die gebundene Energie (gesamte — freie Energie) die hier durch den Ausdruck $T \frac{dE}{dT}$ repräsentiert ist, kann nur gleich Null sein, wenn entweder die Umsetzung beim absoluten Nullpunkt stattfindet, oder die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist. — Zur Messung wurden Reaktionen gewählt, bei denen unlösliche Quecksilber-, und zwar Merkuroverbindungen gebildet werden; die Zellen waren nach dem Schema $Hg \mid HgX$ fest, 0,01 $n\,KX \mid$ 0,01 $n\,KY$, HgY fest $\mid Hg$ aufgebaut, und zwar waren 0,01 $n\,KX$ und 0,01 $n\,KY$ in einer Normallösung eines indifferenten Kaliumsalzes aufgelöst, um die elektromotorische Kraft an der Berührung der beiden Lösungen möglichst zu eleminieren (dieselbe verschwindet nach der Nernst-Planckschen Formel nahezu, da die Konzentration der X und Y Lösung gegen diejenige des indifferenten Gases zu vernachlässigen ist). Die für das Anion reversiblen Elektroden kamen in den einen, die betreffende Kaliumsalzlösung in den anderen Schenkel je eines H-förmigen Röhrchens. Letztere wurden durch Heber mit den beiden Schenkeln eines U-Rohres, das mit der Normallösung des indifferenten Salzes gefüllt war, verbunden, um Vermischung durch Diffusion zu verhindern. Die benutzten Substanzen wurden sehr sorgfältig gereinigt, die Temperatur durch Wasserbäder bei schmelzendem Eis auf 0° oder durch einen Dampfregulator, der als Flüssigkeit ein passendes Gemisch von Äther in Alkohol enthielt, auf 43° konstant gehalten. Die E. M. K. wurden nach der Poggendorf-du Bois Reymond'schen Kompensationsmethode gemessen gegen ein Leclanché-Element; die Messungen stimmten auf 1—3 Zehntausendstel Volt. Verf. teilt drei Tabellen mit, die in nebenstehender Tabelle vereinigt sind.

Die in der 8. Spalte stehenden Wärmetönungen sind den Messungen von Berthelot, Thomson, Varet u. a. entnommen. Die in Spalte 5, 6 und 7 verzeichneten Werte sind aus den Messungen des Verfassers durch Multiplikation mit n erhalten,



Anordnung der Ketten mit Bezeichnung der positiven Stromrichtung innerhalb der Ketten, und der Äquivalente (= n)	In der Kette vor sich gehende chemische Reaktion	Elektromotorische Kraft in Volt E	Temperatur-koeffizient der elektromotorischen Kraft $\frac{dE}{dT}$	Abnahme der gebundenen Energie in Grammkalorien $G = -n \cdot 23117 \frac{dE}{dT} \cdot T$	Abnahme der freien Energie in Grammkalorien $F = n \cdot 23117\ E$	Abnahme der Gesamt-Energie $F + G$	Wärmetönung der Reaktion in Grammkalorien Q	Differenz $F + G - Q$
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ n.-KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ n.-KBr,\ HgBr}_{n.-KNO_3} \mid Hg$ ($n = 1$)	$HgCl$ (fest) + KBr (gel.) = $HgBr$ (fest) + KCl (gel.)	0,1249 bei 43,3 ° C.*) 0,1285 „ 18,5 ° C. 0,1311 „ 0 ° C.	— 0,000144	964	2 971	3 935	4 010	— 75
$Hg \mid HgC_2H_3O_2,\ n.-KC_2H_3O_2 \mid n.-KC_2H_3O_2 \mid \underbrace{0{,}01\ n.-KBr,\ HgBr}_{n.-KC_2H_3O_2} \mid Hg$ ($n = 1$)	$HgC_2H_3O_2$ (fest) + KBr (gel.) = $HgBr$ (fest) + $KC_2H_3O_2$ (gel.)	0,2474 bei 18,5 ° C. 0,2667 „ 0 ° C.	— 0,00104	6 906	5 717	12 620	12 000	+ 620
$Hg \mid \underbrace{HgCl\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ KJ,\ HgJ\ (gelb)}_{n.-KNO_3} \mid Hg$ ($n = 1$) *)	$HgCl$ (fest) + KJ (gel.) = HgJ (gelb, amorph) + KCl (gel.)	0,3017 bei 43,3 ° C.*) 0,3086 „ 18,5 ° C. 0,3131 „ 0 ° C.	— 0,000270	1 819	7 134	8 953	9 310	— 357
$Hg \mid \underbrace{HgCl\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ KJ,\ HgJ\ (grünlich\text{-}gelb)}_{n.-KNO_3} \mid Hg$ ($n = 1$)	$HgCl$ (fest) + KJ (gel.) = HgJ (grünl.-gelb, amorph) + KCl (gel.)	0,3017 bei 43,3 ° C. 0,3083 „ 18,5 ° C. 0,3131 „ 0 ° C.	— 0,000265	1 786	7 127	8 913	9 160	— 247
$Hg \mid HgAc,\ n.-KAc \mid n.-KAc \mid \underbrace{0{,}01\ KJ,\ HgJ\ (gelb)}_{n.-KAc} \mid Hg$ ($n = 1$)	$HgAc$ (fest) + KJ (gel.) = HgJ (gelb) + KAc (gel.)	0,4277 bei 18,5 ° C. 0,4498 „ 0 ° C.	— 0,00118	7 951	9 883	17 834	17 275	+ 559
$Hg \mid \underbrace{HgCl\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ KOH,\ Hg_2O}_{n.-KNO_3} \mid Hg$ ($n = 2$)	2 $HgCl$ (fest) + 2 KOH (gel.) = Hg_2O (fest) + H_2O + 2 KCl (gel.)*)	0,1846 bei 43,3 ° C. 0,1636 „ 18,5 ° C. 0,1483 „ 0 ° C.	+ 0,000837	— 11 276	7 566	— 3 710	— 3 280	+ 430
$Hg \mid HgAc\ n.-KAc \mid n.-KAc \mid \underbrace{0{,}01\ KOH,\ Hg_2O}_{n.-KAc} \mid Hg$ ($n = 2$)	2 $HgAc$ (fest) + 2 KOH (gel.) = Hg_2O (fest) + H_2O + 2 KAc (gel.)	0,2626 bei 18,5 ° C. 0,2641 „ 0 ° C.	— 0,000081	1 092	12 138	13 230	13 270	— 40
$Hg \mid \underbrace{HgCl\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ K_2SO_4,\ Hg_2SO_4}_{n.-KNO_3} \mid Hg$ ($n = 2$)	Hg_2SO_4 (fest) + 2 KCl (gel.) = 2 $HgCl$ (fest) + K_2SO_4 (gel.) *)	0,2857 bei 43,5 ° C. 0,3015 „ 18,7 ° C. 0,3131 „ 0 ° C.	— 0,000627	8 440	13 940	22 380	23 330	— 950
$Hg \mid \underbrace{HgCl,\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ KSH,\ HgS}_{n.-KNO_3} \mid Hg$ ($n = 2$)	2 $HgCl$ (fest) + 2 KSH (gel.) = HgS (fest) + Hg (fl.) + 2 KCl (gel.) + H_2S (gel.)	0,9098 bei 43,3 ° C. 0,8944 „ 18,5 ° C. 0,8781 „ 0 ° C.	+ 0,000748	— 10 200	41 348	31 148	33 555	— 2307
$Hg \mid \underbrace{HgCl\ 0{,}01\ KCl}_{n.-KNO_3,\ 0{,}002\ n.-HNO_3} \mid n.-KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\ HgNO_3}_{n.-KNO_3,\ 0{,}002\ n.-HNO_3} \mid Hg$ ($n = 1$)	$HgNO_3$ (gel.) + KCl (gel.) = $HgCl$ (fest) + KCl (gel.)	0,2837 bei 43,5 ° C. 0,2998 „ 18,7 ° C. 0,3109 „ 0 ° C.	— 0,000621	4 175	6 930	11 105	12 160	— 1055

*) Bedeutet Druckfehler im Original, die nach einem mir auf meine Anfrage freundlichst vom Verf. zugesandten korrigierten Sonderabdruck verbessert sind. $n.$ — bedeutet normal. — Ref.

(n elektrochem. Äquivalent, 23117 der Faktor, mit dem die Volts (E) zu multiplizieren sind, um Grammkalorien zu ergeben).

Mit Ausnahme der beiden letzten Fälle, wo vermutlich sekundäre Prozesse mitwirken und der Temperaturkoëffizient eine Funktion der Temperatur ist, findet man, dass die Übereinstimmung zwischen Q und $F + G$ sehr gut ist. Im allgemeinen sind die Prozesse exothermisch, d. h. $F < Q$; Fall 6 repräsentiert jedoch einen von selbst verlaufenden endothermischen Prozess, ein Beispiel, das die Unrichtigkeit des Berthelotschen Prinzips beweist. Von besonderem Interesse ist es, dass es hier gelang ein stromlieferndes Element aufzubauen, dessen Reaktionsverlauf unter Wärmeaufnahme vor sich geht, ein bisher noch nicht verwirklichter Fall. — Aus Fall 3 und 4 sieht man, dass das gelbe und das grünlichgelbe Merkurojodid identisch und nicht isomer sind. — Zum Schluss schlägt Verfasser vor, die sich abspielenden Energieänderungen in Gleichungen nach folgendem Beispiel auszudrücken:

$[HgCl(\text{fest}) + KBr(0{,}01) = HgBr(\text{fest}) + KCl(0{,}01)] + 2071$ kal., $18{,}5^0$ für Änderung der freien, und $HgCl(\text{fest}) + KBr(\text{gel.}) = HgBr(\text{fest}) + KCl(\text{gel.}) + 4010$ kal., für Änderung der gesamten Energie.

H. D.

P. Drude. **Elektrische Anomalie und chemische Konstitution.** W. A. **60**, 500—509, und **Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung.** Berl. Ber. **30**, 940—965. Bekanntlich werden elektrische Wellen bei dem Übergang von Luft in eine Flüssigkeit reduziert, und zwar ist die Leitfähigkeit der Flüssigkeit von Einfluss in der Richtung, dass die Dämpfung der elektrischen Wellen in einer Substanz mit der elektrischen Leitfähigkeit zunimmt. Nun hat Drude in früheren Arbeiten (W. A. **55**, 633, 1895 und **58**, 1, 1896) die Beobachtung gemacht, dass kurze elektrische Wellen (von 75 cm Wellenlänge in Luft) von Alkohol und besonders Glycerin viel stärker gedämpft werden als in Wasser und wässrigen Salzlösungen, obgleich es wegen der viel geringeren Leitfähigkeit des Alkohols eigentlich umgekehrt sein müsste. Als Beispiel sei hier angeführt, dass z. B. das Absorptionsvermögen des Amylalkohols für 75 cm lange elektrische Wellen etwa ebenso gross ist, als dasjenige einer wässerigen Kupfersulfatlösung von 20000 mal grösserer Leitfähigkeit, d. h. dass beide für diesen Bereich der elektrischen Wellenlänge gleich gut isolieren. Dies Verhalten nennt Verfasser anomale Dispersion oder elektrische Anomalie.

Der Einfluss der Leitfähigkeit der Flüssigkeit verschwindet aber, je grösser die Schwingungszahl ist, so dass z. B. die Leitfähigkeit des Wassers für eine Schwingungszahl von 400 Millionen Schwingungen in der Sekunde noch viel zu klein ist, um einen Einfluss zu äussern. Im Gegensatz hierzu nimmt die anomale Absorption mit der Schwingungszahl zu. Verfasser hat sich nun die Frage vorgelegt, welche Substanzen die anomale Absorption zeigen, und ob dieselbe mit der Konstitution der betrachteten Substanzen im Zusammenhang steht. Er fand, dass mit Ausnahme des Wassers alle hydroxylhaltigen Flüssigkeiten anomale elektrische Absorption besitzen, die hydroxylfreien dagegen nicht, dass also z. B. die Alkohole sie sehr stark, die isomeren Äther nicht besitzen. Für feste Körper besteht diese Regel zuweilen, aber vielleicht nicht immer, indem hydroxylhaltige Körper vielleicht nicht immer absorbieren. Diese Eigenschaft lässt sich mit Vorteil zur Konstitutionsbestimmung benutzen.

Die elektrischen Schwingungen werden hergestellt, indem zwischen zwei halbkreisförmig gebogenen Drähten (der Erreger) durch Verbindung mit den Polen eines Induktionsapparats Funken überschlagen. Die eine Kreisfläche von 5 cm Durchmesser umspannenden Drähte sind von einer Drahtleitung kreisförmig umgeben, die in zwei parallele Messingröhren ausläuft, in denen sich zwei starr durch Ebonit verbundene Kupferdrähte verschieben lassen. Quer über diese liegen die als Zuleitungen zur Flüssigkeit in das dieselben enthaltende Glasgefäss eingeschmolzenen Platindrähte. Das Glasgefäss bedarf zur Füllung nur $^1/_4$ cbcm Substanz.

Am Anfang der Messingröhren liegt ein zur Erde abgeleiteter Metallbügel und eine Vakuumröhre, die leuchtet, wenn hinter dem Metallbügel elektrische Schwingungen auftreten. Ob dies der Fall ist, hängt einmal von der Entfernung des Glasgefässes von dem Metallbügel ab, andererseits vom Absorptionsvermögen der Flüssigkeit. Absorbiert diese nicht, so giebt es eine bestimmte Lage des Glaskölbchens, bei der die Vakuumröhre gut leuchtet. Absorbiert sie jedoch, so lässt sich eine solche nicht finden. An der Helligkeit der Röhre kann man eine Abstufung der Absorptionsfähigkeit konstatieren.

Verfasser hat eine grosse Anzahl organischer Substanzen von bekannter Konstitution untersucht und eine sehr gute Bestätigung der Regel gefunden, dass die anomale Absorption an das Vorhandensein von Hydroxylgruppen gebunden ist. — Ausnahmen sind in erster Linie Wasser, dann Äthylphenylketon und Monobromnaphtalin; ersteres absorbiert nicht, letztere beiden gering. Da auch die ungesättigten Alkohole auffallend wenig absorbieren, so könnte man unter Annahme, dass die Ausnahmen beim Auftreten von ungesättigten Valenzen am ehesten zu erwarten sind, für das Wasser die von Brühl zwecks Erklärung der grossen dissoziierenden Kraft des Wassers ausgesprochene Vermutung der Vierwertigkeit des Sauerstoffatoms, und zweier ungesättigter Valenzen im Wasser als wahrscheinlichen Grund für die geringe Absorption annehmen. — Erhöhung der Temperatur ruft Abnahme der anomalen elektrischen Absorption hervor. — Im weiteren veröffentlicht Verfasser eine grosse Anzahl von Untersuchungen an Körpern, deren Konstitution bisher noch nicht sicher war. Betreffs der



Einzelheiten muss auf die Originalarbeit (in den Berl. Ber.) verwiesen werden. H. D.



MESSINSTRUMENT.

Über ein hochempfindliches Quadrantenelektrometer. F. Dolezalek. Zeitschr. f. Instrumentenkd. 1897, pag. 65—77. Verf. hat die in dieser Zeitschrift III. 1. (1896) von Nernst und ihm angegebenen Prinzipien eines Quadrantenelektrometers mit einer trockenen Säule als Elektrometernadel zur Ausführung zweier Modelle angewandt. Die Instrumente werden vom Mechaniker Herrn Bartels in Göttingen ausgeführt. Verfasser giebt eine ausführliche Beschreibung der Konstruktionseinzelheiten beider Modelle. Modell I kostet 250 Mk., Modell II 140 Mk. In einem zweiten Abschnitt finden sich Mittheilungen über Dämpfung, Empfindlichkeit und Schwingungsdauer, Kapazität und Isolation, sowie einige Methoden für Messungen von Potentialdifferenzen, Widerständen, Stromstärken. Verfasser fasst die Angaben folgendermassen zusammen:

„1. das beschriebene hochempfindliche Elektrometer ist zu zahlreichen Präzisionsmessungen brauchbar, insbesondere kann es, da es gegen magnetische Störungen völlig unempfindlich ist, häufig mit Vorteil hochempfindliche Galvanometer ersetzen; 2. Modell I giebt für 0,01 Volt einen kommutierten Ausschlag von 100—200 Skalenteilen, Modell II einen solchen von 20—30. Das Dämpfungsverhältnis beträgt bei Modell I 4,5 (log. Dekrement 0,653), bei Modell II 3,4 (log. Dekrement 0,505), die Schwingungsdauer 20—30 bezw. 20—34 Sekunden; 3. die Instrumente sind bequem transportabel, eine besondere Hochspannungbatterie zur Ladung ist entbehrlich; 4. Modell I ist nicht nur als Nullinstrument, sondern auch für Messung durch Ausschlag brauchbar, Modell II ebenso, wenn auch mit geringerer Genauigkeit, vorzüglich jedoch als Nullinstrument.“ Zu erwähnen ist noch, dass das Instrument als Differenzialinstrument gebraucht werden kann. Elektromotorische Kräfte von Kombinationen, deren innerer Widerstand bis zu 10^9 Ohm betragen kann, lassen sich von 10^{-5} Volt bis zu fast beliebig hohen Werten ermitteln, und zwar von 0,01 Volt aufwärts mit 0,1 % Genauigkeit. Als Nullinstrument in der Wheatstone'schen Brücke gestattet es Widerstandsmessungen bis 10^9 Ohm mit gleicher prozentischer Genauigkeit zu messen, wie solche, die nur Bruchteile eines Ohms betragen, ist also hier dem Galvanometer weit überlegen. Auch für Strommessungen ist das Instrument sehr empfindlich (10^{-10} bei kleineren, 10^{-14} bei grossen Widerständen im Stromkreise). H. D.



METALLE.

Gewinnung von Zink aus blendischen Erzen. The Exploring & Gold Mining Association. Engl. P. Nr. 4422 von 1896. — Das Erz wird nach seiner Zerkleinerung auf eine Korngrösse von etwa 1 mm in einem Flammofen derartig geröstet, dass möglichst viel Zinksulfat entsteht. Es folgt dann ein Auslaugen unter gleichzeitiger Elektrolyse der entstehenden Lösungen. Figur 27 zeigt schematisch die Anordnung der Laugerei- und Elektrolysierbatterie. Die Bäder 1, 2, 3, 4 sind mit am Boden liegenden Bleianoden *A* und den Kathodenplatten *C* versehen. *D* und *E* sind die zugehörigen Stromleitungen, während für die Laugen Zu- und Abflussrohre *F* und *G* vorgesehen sind. Ausserdem bringt die Figur eine Reihe von Sammelbehältern für die Laugen *H*, *J*, *O*, *R*, und die entsprechen-

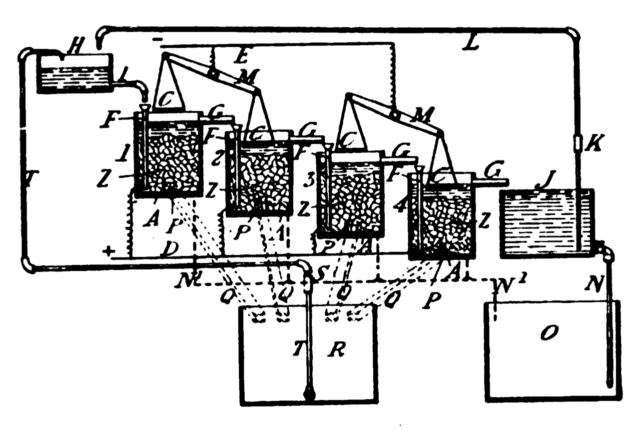


Fig. 27.

den Laugengerinne, Pumpenrohre u. dgl.: *J*, *L*, *N*, *PQ*, *T*, und die Pumpen *K* und *S* zur Darstellung.

Nehmen wir nun an, die saure Lauge flösse von *H* aus in 1 ein, so würde sich dieselbe, wenn dieses, wie die übrigen Bottiche mit dem Röstgute gefüllt wären, mit Zinksulfat anreichern, um dann nach 2 überzufliessen. Wie die Figur zeigt, sind mit Hilfe der Hebel *M* die Bottiche 1 und 3 augenblicklich aus dem Stromkreise ausgeschaltet. Es wird also die Anreicherung der Lauge an Zink durch die Elektrolyse in 1 nicht gestört. Die Elektrolyse würde erst in 2 beginnen.

Nun gehen die Erfinder augenscheinlich von der Ansicht aus, dass, wenn an den oben angeordneten Kathoden das Zink aus der Lösung ausfällt, hier die Säure des Salzes übrig bleibt. Sie lassen deshalb an dieser Stelle die entzinkte Lauge nach dem nächsten Gefässe überfliessen, um sie dort wieder ungestört durch elektrolytische Prozesse anzureichern.

Alle halbe Stunde nun, oder nach anderen geeignet befundenen Zeiträumen schaltet man mittels der Hebel *H* die bis dahin in Betrieb gewesenen Bäder aus dem Stromkreise aus und gleichzeitig die anderen in den Stromkreis ein.

Die Erfinder fangen augenscheinlich erst an, Erfahrungen auf dem Gebiete der Zinkelektrolyse zu sammeln.

Auf den Zweck der verschiedenen Sammelgefässe brauchen wir wohl nicht einzugehen.

Metallscheidung. Nach einem bereits im Jahre 1893 angemeldeten, jetzt unter Nr. 574439 am 5. Januar 1897 erteilten amerikanischen Patente will Mays Metalle oder Metalle und Schlacken in geheizten Centrifugen trennen. Von den in der Patentschrift beschriebenen Konstruktionen macht keine einzige den Eindruck, als wenn ihre Verwendbarkeit wahrscheinlich sei. Wir verweisen daher Interessenten auf die Patentschrift.

Nach dem **Verfahren der elektrolytischen Bleiraffination** von Rösel (D. R. P. Nr. 92022 vom 24. Januar 1896) werden für zu entsilbernde Bleianoden als Elektrolyte Lösungen (Bleinitrat etc.) benutzt, welche geeignet sind, gleichzeitig Blei und Silber in Lösung zu bringen. Um jedoch zu verhüten, dass sich das mit dem Blei gelöste Silber mit demselben an der Kathode wieder niederschlägt, setzt man der Bäderflüssigkeit Substanzen zu, wie die Halogenwasserstoffsäuren und deren Salze, welche mit Silber unlösliche Verbindungen bilden, deren Bleisalze jedoch in geringen Mengen in Wasser löslich sind. Infolge dessen wird das bei der Elektrolyse gelöste Silbernitrat durch sofortige Umsetzung mit diesen Substanzen in unlösliche Verbindungen übergeführt, welche sich als feiner Schlamm an den Anoden absetzen.

Siemens & Halske's **Verfahren zur Extraktion von Metallen** besteht in einer trocknen Chloration der betreffenden Erze bei gewöhnlicher Temperatur mit darauf folgender Auslaugerei und Elektrolyse, bei welch letzterer das für die Chloration erforderliche Chlor wiedergewonnen wird. Durch zweckentsprechende Wahl der Lösungsmittel kann man während der Laugerei auch eine Trennung der verschiedenen Chlorationsprodukte und damit der in den Erzen enthalten gewesenen Metalle vornehmen.

Für die Ausführung des Verfahrens im Einzelnen geben die Erfinder folgende Beispiele an:

1. Zur Extraktion von Zink aus natürlicher Zinkblende lässt man das Chlor so lange auf das vollkommen trockne Erz einwirken, bis keine weitere Absorption mehr erfolgt. Das gebildete Chlorid wird dann gelöst, indem man das behandelte Erz mit einer mässigen Menge Wasser mischt, um eine Chloridlösung von mässiger Konzentration zu gewinnen. Man kann die Lösung beschleunigen, indem man das Erz mit Wasser behandelt, welchem Salzsäure oder Kochsalz zugesetzt worden ist. Die gewonnene Lösung wird dann in einer unlösliche Anoden und metallische Kathoden enthaltenden Zelle der Elektrolyse unterworfen, wobei metallisches Zink niedergeschlagen wird, während Chlor frei wird. Man kann dieses Chlor direkt zu den Gefässen leiten, in welchen eine neue Menge des Erzes behandelt wird. Da das so erhaltene Chlor, von einem kleinen Verlust abgesehen, der bei der Chlorierung des Erzes ursprünglich benutzten Menge äquivalent ist, so findet ein Kreisprozess statt, in dem dieselbe Chlormenge kontinuierlich zur Behandlung aufeinander folgender Erzmengen benutzt wird.

Beispiel 2. Wenn das Erz neben Zinkblende Bleiglanz enthält, so wird es ebenso wie im Beispiel 1 behandelt. Zieht man das chlorierte Erz mit Wasser aus, so erhält man das Zink vollständig und etwas Blei; zieht man den Rückstand mit Salzsäure, Kochsalz, Chlorcalcium u. s. w. aus, so erhält man den Rest des Bleies.

Wenn neben Blei Silber vorhanden ist, so geht es nicht mit dem Zink in Lösung, sondern bleibt in dem Rückstande und kann aus demselben nach bekannten Methoden abgeschieden werden.

Beispiel 3. Erze, welche neben Antimonsulfid Gold enthalten, werden zuerst trocken mit Chlor behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet; diese Operation wird wenigstens zweimal ausgeführt; man erhält alsdann den grössten Teil des Goldes in der Waschlauge. Der feste Rückstand wird mit Salzsäure behandelt, wodurch eine Lösung von Antimonchlorid erhalten wird. Durch Elektrolyse dieser Lösung wird das Antimon abgeschieden und das Chlor wiedergewonnen. Die durch Auswaschen erhaltene Lösung kann gleichfalls der Elektrolyse zur Abscheidung des Goldes unterworfen werden. Man kann aber auch das Gold nach irgend einer bekannten chemischen Methode aus der Waschlauge erhalten.

Bei der Elektrolyse ist es nicht immer vorteilhaft, den Prozess bis zu der vollständigen Erschöpfung der Lösung an Chlor fortzuführen, da hierbei die Kosten für die notwendige elektrische Energie zu gross werden.

Man sucht es daher möglichst so einzurichten, dass die zu elektrolysierende Waschlauge ausser den aus dem Erz ausgezogenen Metallchloriden eine erhebliche Menge anderer Chlorverbindungen, wie Salzsäure, Kochsalz u. s. w., enthält, und leitet die Elektrolyse so, dass nur das Chlor der Metallchloride, also das im Erz verbrauchte Chlor, aber dieses möglichst vollständig, wiedergewonnen wird; die übrigen Chlorverbindungen bilden alsdann im wesentlichen einen Ballast, der in dem Kreisprozess zwischen Chlorinationsgefäss und der elektrolytischen Anlage stets mitgeführt wird und dazu dient, die Lösung der Metallchloride zu verbessern und die Erschöpfung der elektrolysierten Lauge an Chlor zu verhindern.

Die elektrolysierte Lösung, welche noch Chlor und Chloride enthält, kann zum Befeuchten oder zum Auslaugen neuer Mengen des Erzes dienen.

Durch passende Änderungen in der Spannung des elektrischen Stromes können die verschiedenen in der Lösung enthaltenen Metalle zuerst bei niederer Stromspannung niedergeschlagen werden, wäh-



rend die unedlen Metalle später durch Ströme höherer Spannung abgeschieden werden; es bildet jedoch dieser Teil des Verfahrens nicht einen Teil des vorliegenden Patentes.

E. Hasse und das deutsche Patentamt betrachten es als eine Erfindung, wenn man zum Zwecke der Gewinnung des **Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen** (D. R. P. Nr. 91899 vom 23. Juni 1897) solche Schlämme nach dem für die Verarbeitung silberhaltigen Kupfersteines bekannten Ziervogelprozesse zugute macht.

Die bei. der elektrolytischen Metallraffination, insbesondere bei derjenigen von Kupfer und Zink, fallenden silberhaltigen Anodenschlämme sind, wenn als Elektrolyt schwefelsaure Laugen Verwendung finden, so wie sie aus den Bädern kommen, mit Schwefelsäure bezw. schwefelsauren Salzen behaftet. Erhitzt man solche Schlämme nur kurze Zeit bis zur Rotglut, so geht die Schwefelsäure an das Silber und bildet mit demselben wasserlösliches Silbersulfat. Reicht die vorhandene Schwefelsäure zur Sulfatisierung des vorhandenen Silbers nicht aus, so ist es ein leichtes, diese als freie Säure oder am besten in Form von solchen Metallsulfaten, welche billig sind und die übrigen Zwecke des Prozesses nicht stören, hinzuzufügen. Aus der geglühten Masse laugt man das Silbersulfat mit Wasser oder sonstwie aus und kann das Silber sodann mit irgend einem zweckmässigen Füllungsmittel, wie Kupfer, Zink, Eisen, in reinster Form ausfüllen und es darauf in bekannter Weise zum Einschmelzen bringen.

Je bekannter die Reaktion, desto leichter augenscheinlich die Erlangung eines deutschen Patentes in Klasse 40.

Höpfner's kürzlich in Deutschland patentiertes **Verfahren zur elektrolytischen Zinkgewinnung** besteht im wesentlichen in der Verwendung beweglicher Elektroden, und ist den Lesern dieser Zeitschrift schon aus früheren Berichten über die vor etwa drei Jahren veröffentlichte englische Patentschrift bekannt.

Apparat zur Metallraffination. Um mit höheren Stromdichten arbeiten zu können, wie sie gewöhnlich für zulässig befunden werden, empfiehlt Elmore folgende Arten der Laugenzirkulation. (Engl. P. Nr. 5673 von 1896.)

Nach Fig. 28 werden zwischen hölzerne Rahmen *A* Platten *B* aus Metallen, welche von dem Elektrolyten oder seinen Zersetzungsprodukten nicht angegriffen werden, eingespannt. Besteht der Elektrolyt z. B. aus einer Sulfatlauge, so können die Platten *B* aus Blei oder aus mit Blei belegten Eisenblechen bestehen. Auf die Scheideplatten *B* legt man nun die kürzeren als Anoden dienenden Platten *C* des zu raffinierenden Metalles. Zum Abstützen der höher liegenden belasteten Metallbleche werden auf die Platten *C* kleine Stücke aus Gummi oder anderem isolierenden elastischen Materiale gelegt. Das Ganze wird mittels der Bolzen *K* und der Querbalken *L* zu einer kompakten Säule zusammengefügt. Aus einem Bottich *Q* hebt man mittels der Centrifugalpumpe *S* und der Rohrleitungen *R* und *D* die Lauge bis oben auf die Elektrolysiersäule, in welche sie durch eine Öffnung in der obersten Metallplatte einfliesst. Die einzelnen Platten sind nun derartig mit Lochungen versehen, dass der Elektrolyt den Apparat zickzackförmig durchfliessen muss, bis er durch die Rohrleitung *E* wieder dem Sammelbehälter zugeführt

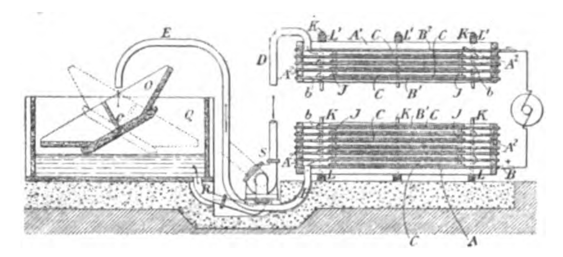


Fig. 28.

wird. Hier fällt die Lauge, um alle unerwünschten Flüssigkeitskontakte zu verhüten, in einen zweiteiligen Kipptrog *O* aus isolierendem Materiale. Der Zusammenhang des Laugenkreises erleidet hierdurch eine Unterbrechung.

Während in diesem Apparate die Elektroden horizontal gelagert sind, beschreibt der Erfinder in

Fig. 29.

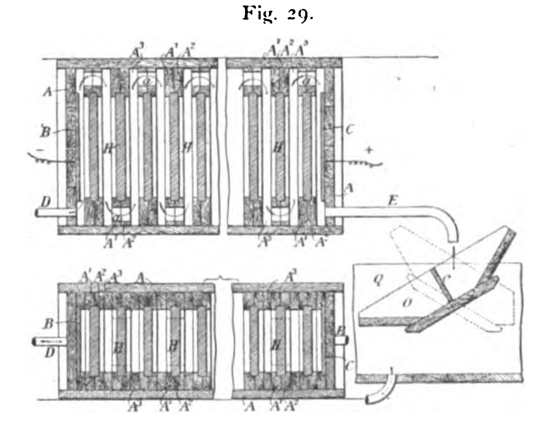


Fig. 30.

den Skizzen 29 und 30 eine für vertikale Elektrodenanordnung bestimmte Konstruktion. Hier fallen die Metallscheidewände, auf welchen im ersten Falle die Elektroden gelagert waren, fort. Platten *H* aus dem zu raffinierenden für die Flüssigkeitszirkulation erforderlichen Metalle bilden selbst die Scheidewände. Man klemmt diese Platten zwischen Holzrahmen A^1 und A^2 ein, zwischen die man zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Zwischenräume noch die vertikal stehenden Leisten A^3 einsetzt. Die Verbindung dieses Systems mit der Stromquelle ge-

schieht unter Vermittlung der Platten *B*, *C*, so dass wie beim ersten Apparate die Elektroden hintereinandergeschaltet sind. Durch die abwechselnd oben und unten in den Rahmen angebrachten Öffnungen *a* wird die Lauge an den Elektroden an der einen Seite aufsteigend, an der andern abfallend vorbeigeführt. Die sonstigen Zubehörteile des Apparates sind dieselben wie bei dem zuerst beschriebenen.

Reinigung von Wismut durch Elektrolyse. Eine Methode zur elektrolytischen Reinigung von Wismut hat Zahorski vorgeschlagen. Er stellt das unreine Wismut als Anode in einem Elektrolyten von verdünnter Salpetersäure einer Kathode aus Kohle, chem. reinem Wismut, Platin oder einem andern passenden Materiale gegenüber, und elektrolysiert mit einem Strome, der am besten 15, keinesfalls mehr als 30 Ampère pro Quadratfuss (englisch) wirksamer Anodenfläche beträgt. An der Kathode scheidet sich das Wismut in chemisch reinem Zustande ab; es wird gesammelt, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, getrocknet und geschmolzen. — Wenn der Elektrolyt sich sehr mit Blei angereichert hat, wird er entweder elektrolytisch auf Blei, oder (nach Fällung des gelösten Wismuts durch metallisches Blei) auf Bleinitrat verarbeitet. — (Nach The Electrical Review. L'Electricien, 1897, XIII, 192.) W.



TECHNISCHE NOTIZEN.

Grosse Wasserkraftanlage an den Trollhättanfällen. Binnen Kurzem beginnt die Aktiengesellschaft de Laval's elektrischer Schmelzöfen in Jesla-Stockholm am Trollhättan, 72 km von Gothenburg entfernt, ihren Betrieb mit der Fabrikation von Calciumcarbid und wird sie die Aufnahme der Fabrikation von anderen Chemikalien, sowie von Metallen, Legierungen u. s. w. mittels des bekannten elektrischen Ofens bald folgen lassen.

Von der ihr gehörigen, in Trollhättan befindlichen Wasserkraft denkt die Gesellschaft einstweilen 25 000 P.S. für eigene Arbeiten zu verwenden und 50 000 P. S. in Form von elektrischer Energie zu vermieten.

Die Trollhättanfälle stehen durch Wasserstrassen und Eisenbahn in direkter Verbindung mit dem Meere.

Über die Ausnützung der Wasserkräfte der Rhone enthalten die Z. d. V. D. Ing. 1896 S. 1229 und Engg. 1897 S. 633 Mitteilungen.

Zur Versorgung der Stadt Genf mit Kraft und Licht wurde die Nutzbarmachung der Rhone auf 8 km unterhalb Genfs staatlich genehmigt. Im Jahre 1893 begann man mit dem Bau einer Centrale in Chèvres, 6 km unterhalb Genfs, welche zunächst einen Teil des verfügbaren Gefälles ausnützt. Die Anlage ist zur Aufnahme von 15 Turbinen mit je 800 P.S. eingerichtet; zunächst wurden dem Bedürfnisse entsprechend 5 eingebaut, so dass also von den verfügbaren 12 000 P. S nur 4000 benutzt werden. Die Kraftübertragung geschieht elektrisch. Auf die Achsen der Turbinen, erbaut von Escher, Wyss & Co. in Zürich sind die Anker der Wechselstrommaschine direkt aufgesetzt. Die Hochspannungsleitung für den zweiphasigen Wechselstrom von 2500 Volt ist in 0,7 m Tiefe in einem Cementbetonkanal verlegt; an der Abgabestelle wird der Strom auf 110 Volt transformiert. Der elektrische Teil wurde ausgeführt von der „Compagnie de l'industrie electrique Thury" in Genf.

Eine weitere Anlage wurde bei Bellegarde, ca. 32 km unterhalb Genf, am Einfluss der Valserine in die Rhone errichtet, bezw. weiter ausgebaut. Die hier im ganzen verfügbare Wasserkraft beträgt 27 000 P. S. Die zunächst ausgeführten Wasserbauten lassen bei aller Ausnützung ca. 8800 P.S. gewinnen, wovon bis jetzt 2500 abgenommen werden zum Betriebe von

2 Phosphatwerken mit	290 P. S.
1 Baumwollspinnerei mit	640 „
1 Porzellanfabrik mit	250 „
1 Papierfabrik mit	420 „
1 Calcium-Carbidwerk mit	700 „
1 Sägemühle mit	200 „

Die Turbinenanlage ist errichtet von Escher, Wyss & Co. in Zürich und von den Atéliers de Construction de Vevey; der elektrische Teil von Brown, Boveri & Co. in Baden, Schweiz. Die Drahtstromdynamos erzeugen einen Strom von 2000 Volt, der mittels oberirdischer Leitungen übertragen wird. Je nach der Grösse der Abnahme beträgt der Preis von einer effektiven Pferdekraft pro Jahr 40—80 Mk. Bei Tag- und Nachtbetrieb und 300 Arbeitstagen berechnet sich die Pferdekraftstunde zu 0,556—1,112 Pfg.; bei Tagbetrieb zu 11 Stunden und 300 Tagen dagegen zu 1,21—2,42 Pfg.



NEUE BÜCHER.

Handbuch der Metallgiesserei. Von Dr. F. Wüst, Lehrer an der kgl. Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von Bernhard Friedrich Voigt, Weimar, 1897. Preis 6,00 Mk.

Die Verlagsbuchhandlung bezeichnet dieses Buch als zweite von Grund aus neu bearbeitete Auflage der Metallgiesserei von Abass, insofern als es auf Veranlassung des Verlegers als Ersatz dieses Buch geschrieben worden ist. Im Übrigen darf man die Arbeit von Wüst aber nicht mit derjenigen von Abass vergleichen. Diese Neuauflage ist ein gänzlich neues Werk, das vom theoretischen und praktischen Standpunkte aus betrachtet so hoch dasteht, dass kein Metallurge versäumen sollte, von seinem Inhalte Kenntnis zu nehmen.

Nach einer das Werk einleitenden Geschichte des Metallgusses folgt eine kurze Zusammenstellung der für ihre Verwendbarkeit wichtigen Eigenschaften der Metalle und Legierungen, und endlich wirklich praktische Anleitungen zur Herstellung von Gussstücken in Bronze, Rot- und Gelbguss, Weissmetall u. s. w. — In diesem letzteren Teile findet auch der nicht speciell mit metallurgischen Arbeiten beschäftigte technische Chemiker viele beachtenswerte und allgemein verwertbare Erfahrungen für alle nur denkbaren Schmelzoperationen. Auch ein Einblick in die hier kurz und klar beschriebenen Arbeiten des Formens würde dem in der Technik

thätigen Chemiker manchen Verdruss bei der Bestellung von Apparaten ersparen, deren Herstellung er einer Metallgiesserei zu übergeben gedenkt. — Wir können das vorliegende, sehr nützliche Buch in jeder Hinsicht empfehlen. W. B.

Der elektrische Ofen. Von Henri Moissan, Professor an der École Supérieure de Pharmacie zu Paris, Mitglied der Académie des Sciences.

Das interessante Werk, auf welches wir schon beim Erscheinen der französischen Original-Ausgabe (vergl. diese Ztschr., Bd. 3, S. 533) hinwiesen, liegt jetzt in wohlgelungener deutscher Übersetzung von Dr. Theodor Zettel im Verlage von M. Krayn (Fischer's technologischer Verlag), Berlin vor. Wir können die Einsichtnahme des schon früher kurz gekennzeichneten Werkes den Lesern unsrer Zeitschrift nur wiederholt empfehlen. W. B.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 1. Juni 1897:

Morehead, Calciumcarbid. Nr. 583498.

Eldridge, Wright und Clark, elektrischer Lichtbogenofen mit Vakuum. Nr. 583618.

Spilker, Elektrolyse von wässerigen Salzlösungen. Nr. 583513.

May und King, Akkumulator.

Am 8. Juni 1897:

Deininger, Verfahren und Apparat zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten. Nr. 584050.

Price, elektrischer Ofen. Nr. 583936.

Krotz, Akkumulator. Nr. 583912.

Payne und Diven, Schweissen und Anlassen. Nr. 584120.

Am 15. Juni 1897:

Patton, Akkumulatorelektrode. Nr. 584649.

Deeble, Extraktion von Gold. Nr. 584627.

Am 22. Juni 1897:

de Laval, elektrisches Schmelzen von Eisen. Nr. 585040.

Smith und Deakin, Metallfällungsapparat. Nr. 585051.

Burton, Apparat zur elektrothermischen Verarbeitung von Erzen. Nr. 585019.

James, Verarbeitung silber- und goldführender Kupfererze. Nr. 584783.

Am 29. Juni 1897:

Cox, Akkumulatorensystem. Nr. 585620.

Fraley u. Paulson, elektrische Erhitzer. Nr. 585309/585311.

Kellner, elektrolytisches Diaphragma. Nr. 585387.

Höpfner, poröse Metalle. Nr. 585359.

Webb, Edelmetalle aus Lösungen. Nr. 585492.

Hatch, Akkumulator. Nr. 585472/585473.

Burghardt und Rigg, Zink und Kupfer aus Erzen. Nr. 585355.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 3. Juli 1897:

Mohr, Scheidung des Zinks von Blei und anderen Metallen. Nr. 13169 von 1896.

Vautin, Verfahren zur Herstellung von Metallen und Legierungen. Nr. 16685 von 1896.

Göpner und Diehl, Gewinnung von Gold und Silber aus ihren Lösungen. Nr. 17493 von 1896.

Cornely und Dautel, Elemente. Nr. 17879 von 1896.

von der Linde, Behandlung von pulverigem, schlammigem Zinnoxyd zum Zwecke des Verschmelzens. Nr. 11602 von 1897.

Am 10. Juli 1897:

Claus, Verarbeitung von Zinn- und Antimonerzen unter Gewinnung des darin enthaltenen Silbers und Goldes. Nr. 13641 von 1896.

Bonna, Le Royer und van Berchem, elektrischer Apparat zur Behandlung von Gasen. Nr. 13688 von 1896.

Höpfner, elektrolytische Gewinnung poröser Metalle. Nr. 17671 von 1896.

Brewer, Behandlung von Zinkerzen oder Erzrückständen zur Gewinnung von Chlorzink, Natriumsulfat und anderen Produkten. Nr. 17839 von 1896.

Honhorst und Lloyd, Apparat, um Bleche mit Metallüberzügen zu versehen. Nr. 10517 von 1897.

Am 17. Juli 1897:

Ashcroft, Verarbeitung von Zinkerzen. Nr. 11076 von 1896.

Turner, Verarbeitung zinkführender sulfidischer Erze. Nr. 17299 von 1896.

Am 24. Juli 1897:

Kellner, elektrolytischer Apparat. Nr. 16057 von 1896.

Woodward, Akkumulatorelektrode. Nr. 25217 von 1896.

Huntington und Heberlein, Behandlung von Bleierzen vor dem Verschmelzen unter Gewinnung von schwefliger Säure. Nr. 3795 von 1897.

Am 31. Juli 1897:

Elmore, Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Röhren. Nr. 7222 von 1896.

Kirkpatrick-Picard, Element. Nr. 15223 von 1896.

Cowper-Coles, Fällung von Zink und anderen Metallen auf Röhren und anderen cylindrischen Gegenständen. Nr. 17608 von 1896.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 5. Juli 1897:

Neuendorf, Apparat zur Herstellung von Natriumsuperoxyd. N. 4028 vom 16. 3. 97. — Kl. 12.

Am 8. Juli 1897:

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure. S. 10137 vom 24. 2. 97. — Kl. 12.



Am 12. Juli 1897:

Rieder, elektrolytisches Verfahren zur Nachbildung von Druckplatten. R. 10992 vom 17. 3. 97. — Kl. 15.

Am 15. Juli 1897:

Pictet, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. P. 8151 vom 4. 5. 96. — Kl. 12.

Am 19. Juli 1897:

Cerych, Verfahren zum Anreichern von Gerbstoffbrühen und Extrakten durch Elektrolyse. C. 6522 vom 19. 12. 96. — Kl. 12.

Schneider, Elektrode für elektrische Sammler. Sch. 12474 vom 1. 4. 97. — Kl. 21.

Rösel, Verarbeitung von Legierungen, welche neben Silber und Blei Zink oder andere Metalle enthalten. R. 10721 vom 30. 11. 96. — Kl. 40.

Am 22. Juli 1897:

Vidal, Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen. V. 2868 vom 14. 4. 97. — Kl. 12.

Silberstein, aus Holzkohle bestehende Schutzhülle für Elektroden. S. 10081 vom 3. 2. 97. — Kl. 21.

Patenterteilungen.

Erteilt am 28. Juni 1897:

Bonna, Le Royer und van Berchem, Apparat, um Gase elektrischen Entladungen auszusetzen. Nr. 93592 vom 25. 6. 96. — Kl. 12.

Pollak, elektrolytischer Stromrichtungswähler und Umformer. Nr. 93614 vom 19. 6. 96. — Kl. 21.

Kernaul und Hesse, Verfahren und Giessform zur Herstellung von Akkumulator-Rippenplatten mit nach aussen verengten Nuten. Nr. 93574 vom 24. 12. 96. — Kl. 31.

Am 5. Juli 1897:

Longridge und Holloway, Verfahren zum Ausziehen von Gold aus goldhaltigen Antimonerzen mittels Antimonmetall. Nr. 93703 vom 30. 7. 96. — Kl. 40.

Aschermann, Reduktion von Chrom im elektrischen Ofen. Nr. 93744 vom 30. 6. 96. — Kl. 40.

Kalker Werkzeugmaschinenfabrik L. W. Breuer, Schumacher & Co., Schweissverfahren mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 93717 vom 6. 2. 96. — Kl. 49.

Am 12. Juli 1897:

Price, elektrischer Ofen. Nr. 93798 vom 2. 12. 96. — Kl. 40.

Am 19. Juli 1897:

Deuther, zusammengesetzte Elektrode, deren den Lichtbogen bildender Theil auswechselbar ist. Nr. 93882 vom 22. 9. 96. — Kl. 21.

Am 26. Juli 1897:

Haarmann und Reimer, Darstellung von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol. Nr. 93938 vom 25. 2. 96. — Kl. 12.

Diehl, Extraktionsverfahren für Gerbstoffe. Nr. 93939 vom 19. 4. 96. — Kl. 12.

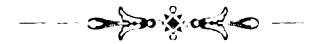
Fronstein und Mai, Gewinnung eines ca. 50% Thonerde enthaltenden Materiales aus Monazitsand. Nr. 93940 vom 5. 8. 96. — Kl. 12.

Hadfield, kohlenstoffhaltige Legierung von Eisen, Mangan und Nickel. Nr. 93943 vom 19. 5. 96. — Kl. 18.

Hertel, Kohlenelektroden mit vielfachen Stromableitern aus Kupfer. Nr. 93978 vom 16. 12. 96. — Kl. 21.

Pescetto, Giessen von Gitterträgern für elektrische Strom-sammler. Nr. 93984 vom 20. 6. 96. — Kl. 31.

Kernaul und Hesse, Giessform zur Herstellung von Akkumulator-Rippenplatten mit nach aussen verengten Nuten. Nr. 93985 vom 14. 1. 97. — Kl. 31.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Brüderstrasse 34, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 534. Ladenburg, Geheimer Regierungsrat Professor Dr., Breslau.

Nr. 535. Pauli, Dr. Heinrich, Berlin N.W., Friedrichstr. 106.

„ 536. Zelinsky, Professor Nicolaus, Moskau, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 582. von Euler, Dr. Hans, Göttingen, Karspiele 15.

„ 583. Böttger, Dr. Wilhelm, Assistent am chem. Inst. Göttingen, Bühlstrasse 10, II.

„ 584. Kötz, Dr. Arthur, Assistent am chem. Institut Göttingen, Lotzestrasse 13.

„ 585. Schwarzenauer, Emil, cand. chem., Göttingen, Walkemühlenweg 12.

„ 586. Borsche, Walter, cand. chem., Göttingen, Walkemühlenweg 9.

„ 587. Street, Dr. Ernst, Fabrikbesitzer, Schönmühl, Post Penzberg, Oberbayern.

„ 588. Rössler, Dr. Fritz, Frankfurt a. M., Untermainquai 27.

„ 589. Oberrealschule Essen, z. H. des Herrn Oberlehrer Dr. Fuchs.

„ 590. Hirt, Dr. Georg, Schriftsteller, München.

Ausgetreten.

Nr. 85. Becher.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Duisburg** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 4. 20. August 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER IONENREAKTIONEN UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE ELEKTROCHEMIE.

Experimentalvortrag, gehalten am 23. Februar 1897 im chemischen Institut der Universität Breslau.

Von *F. W. Küster.*



Wenn wir die Litteratur der Elektrochemie durchforschen, so gewahren wir, dass jetzt vor 10 Jahren unsere Wissenschaft an einem entscheidenden Wendepunkte in ihrer Entwicklung angelangt war. Die vor jener Zeit erschienenen Arbeiten der verschiedenen, nicht gerade zahlreichen Forscher zeigen nur sehr selten inneren Zusammenhang, es sind vereinzelt dastehende Versuche in ein grosses, noch in keiner Weise zu übersehendes Gebiet vorzudringen, die mehr oder weniger scheiterten oder scheitern mussten, weil die einzelnen Expeditionen, ziellos und führerlos umherirrend, sich häufiger gegenseitig hinderten und bekämpften, als förderten. Wohl machten uns eine Reihe tüchtiger Forscher mit einer grossen Zahl von Thatsachen bekannt, aber es war unmöglich, dieselben mit einander in inneren Zusammenhang zu bringen und systematisch zu verwerten.

Da brachte das Jahr 1887 eine entschiedene Wendung zum Bessern. In diesem Jahre stellte Svante Arrhenius seine Theorie der elektrolytischen Dissociation*) auf, und diese Theorie ist mit einem in der Geschichte der Wissenschaften fast beispiellosen Erfolge befähigt gewesen, man möchte sagen mit einem Schlage die grosse Mehrzahl der vorhandenen Probleme fast spielend leicht zu lösen und eine in sich abgeschlossene Theorie der aus dem Gebiete der Elektrochemie bekannten Thatsachen aufzustellen.

Aber der Wert einer guten Theorie besteht nicht nur darin, dass sie den inneren Zusammenhang bekannter Thatsachen vor Augen führt, sie muss mehr leisten, sie muss Unbekanntes vorhersehen lassen und eine sichere Führerin und Veranlasserin künftiger, erfolgreicher Forschungsreisen sein. Und auch diese Prüfung hat die Arrhenius'sche Theorie mit glänzendstem Erfolge bestanden. Wir sehen dieselbe seit Jahren eine immer wachsende Zahl eifriger Forscher in Theorie und Praxis zu schönen Resultaten führen. Und noch mehr, nicht nur in dem engeren Gebiete, für das

*) Zeitschr. f. ph. Chem. 1, 631.

sie ursprünglich aufgestellt war, feiert sie eine immer länger werdende Reihe von Triumphen, auch auf einen anderen Teil unserer Wissenschaft, auf die analytische Chemie, hat sie entschieden fördernd gewirkt. Wir können sagen, ohne uns dem Vorwurf der Übertreibung auszusetzen, durch sie ist die analytische Chemie aus einer Kunst erst eine wirkliche Wissenschaft geworden. Denn so unentbehrlich die analytische Chemie auch überall da ist, wo man überhaupt Chemie treibt, so wenig hatte man sich bemüht, die ihr zu Grunde liegenden allgemeinen Gesetzmässigkeiten aufzufinden und aus ihnen ein einheitliches Lehrgebäude aufzuführen. Der gewaltige Aufwand von Arbeit und Fleiss, der ihr im Laufe langer Jahre zu gute gekommen war, war so gut wie vollständig nur darauf verwandt worden, auf das sorgfältigste, rein empirisch und nur geleitet von Erfahrung und Instinkt, Bedingungen auszuprobieren, die für die Herbeiführung gewisser Reaktionen innegehalten werden mussten. Ganz im Gegensatze zu anderen Teilen unserer Wissenschaft hatte sich ein Bestreben, das Gebiet theoretisch zu bearbeiten, überhaupt nicht zu erkennen gegeben, und auch in den besten Lehrbüchern der analytischen Chemie findet man kaum Andeutungen von Versuchen, in wissenschaftlichen Entwicklungen über die Aufstellung von Formelgleichungen hinauszugehen, nach welchen die Reaktionen verlaufen sollen.*)

Es mag nun auf den ersten Blick etwas befremdlich erscheinen, wieso zwei so ungleichartige Gebiete unserer Wissenschaft, wie es die Elektrochemie und die analytische Chemie doch augenscheinlich sind, aus einer neuen Lehre einen so gleichartigen, grossen Nutzen ziehen konnten. Die Lösung dieses Rätsels ist eine sehr einfache. Die analytische Chemie beschäftigt sich fast ausschliesslich mit den wässrigen Lösungen von Salzen — zu denen wir im weiteren Sinne auch die Basen und Säuren rechnen — und diese Lösungen sind es auch, welche in der Elektrochemie in erster Linie eine Rolle spielen. Das Wesen solcher Salzlösungen aber ist es ja gerade, was die Arrhenius'sche Theorie zum Gegenstande hat.

Der nordische Forscher lehrt uns, dass die Salze in wässriger Lösung, je nach ihrer Natur und nach dem Verdünnungsgrade der Lösung, mehr oder weniger weitgehend in nähere, elektrisch geladene Bestandteile, die Ionen, gespalten sind. Diese sind es deshalb, welche bei elektrochemischen Vorgängen sowohl, wie bei den Umsetzungen der analytischen Chemie von ausschlaggebender Bedeutung sind. Für das Verständnis beider Gebiete ist daher die eingehende Kenntnis der Ionenreaktionen die unerlässliche Vorbedingung.

Zunächst wird man nun die Frage aufwerfen, wo kommen die Ionen her, wie und woraus entstehen sie?*) Ionen bilden sich sehr häufig und unter den verschiedensten Bedingungen, indem eine sehr grosse Zahl chemischer Vorgänge auf der Entstehung von Ionen aus elektrisch neutralen Substanzen beruht. Die verschiedenen Verbindungen zeigen ein sehr verschieden grosses Bestreben in den Ionenzustand überzugehen, und dieses Bestreben wird noch durch äussere Bedingungen, namentlich durch die Natur des Lösungsmittels, in sehr verschiedenem Grade begünstigt.

Der häufigste Fall ist der, dass sich elektrisch neutrale Moleküle in Ionen spalten, wie es namentlich beim Auflösen von Salzen, zu denen hier auch die Säuren und Basen zu stellen sind, in Wasser mehr oder weniger weitgehend geschieht. Darauf, dass die Ionenbildung erst während des Auflösens erfolgt, deutet z. B. die Thatsache, dass die wasserfreien Säuren den Strom nicht merklich leiten, während zu ihren wässrigen Lösungen die besten Leiter zweiter Klasse gehören, die wir überhaupt kennen. Trotzdem die Tendenz zur Ionenbildung bei den Salzen eine sehr grosse ist, kann uns der Vorgang doch nicht als Quelle für elektrische Energie dienen, weil die Bildung jeder Menge positiver Elektricität räumlich nicht trennbar mit der gleichzeitigen Entstehung der äquivalenten Menge negativer Elektricität verbunden ist, z. B.

$$NaCl = Na^{\cdot} + Cl'; \quad H_2SO_4 = 2\,H^{\cdot} + SO_4'' \text{ u. s. w.}^{**})$$

Ein zweiter Fall ist der, dass eine elektrisch neutrale Substanz vorhandenen Ionen ihre Ladungen entzieht, um dadurch selbst in den Ionenzustand überzugehen, während die anfangs vorhandenen Ionen dadurch entweder elektrisch neutral werden, oder doch wenigstens einen Teil ihrer elektrischen Ladung verlieren, was allerdings nur bei mehrwertigen Ionen eintreten kann.

*) Vgl. W. Ostwald, Analytische Chemie.

*) Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch II, 786 ff.

**) Jeder Punkt ($Na^{\cdot}$) bedeutet eine positive, jeder Strich (SO_4'') eine negative, elektrische Ladung; also Na = Natriumatom, $Na^{\cdot}$ = Natriumion.



Hierher gehört z. B. die Ausfällung eines Metalles aus seiner Salzlösung durch ein anderes Metall, z. B. die Ausfällung von Kupfer aus Kupfersulfatlösung durch Eisen.

Das Eisen, welches gewissermassen eine grössere Verwandtschaft zur Elektricität hat, als das Kupfer, entzieht den Kupferionen ihre elektrischen Ladungen, dadurch gehen die Kupferionen in gewöhnliche Kupferatome über, die sich, weil in Wasser unlöslich, abscheiden, während die Eisenatome, die elektrischen Ladungen aufnehmend, als Eisenionen in Lösung gehen:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe = Cu + Fe^{\cdot\cdot}$$

Hier kann nun der Vorgang der Elektricitätsaufnahme von dem der Elektricitätsabgabe räumlich getrennt werden, und hierdurch wird dieser Vorgang zu einer ausnutzbaren Elektricitätsquelle. Tauche ich in eine mässig verdünnte Natriumsulfatlösung oben ein Stück Eisen und unten ein Stück Kupfer ein, so zeigt sich in einem beide Metalle verbindenden Metalldraht kein nennenswerter und namentlich auch kein dauernder Strom. Umgebe ich aber nun das unten liegende Kupferblech durch Einwerfen einiger Kupfersulfatkrystalle mit einer Kupfersulfatlösung, so zeigt das in den Draht eingeschaltete Galvanoskop sofort einen starken Strom an, und bei genauem Zusehen kann man beobachten, dass sich oben Eisen auflöst, während sich unten die äquivalente Kupfermenge niederschlägt.

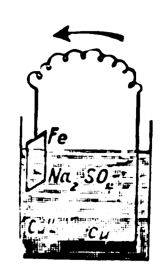


Fig. 31.

Die sich als gewöhnliche Kupferatome abscheidenden Kupferionen schicken ihre elektrischen Ladungen durch den Draht hindurch dem Eisen zu, das sie seinerseits zur Bildung von Ionen verwendet. So entsteht im Drahte der elektrische Strom. Der ganze Vorgang vollzieht sich demnach ganz ohne Mitwirkung der Schwefelsäureionen SO_4'', deren Gegenwart nur erforderlich ist, um überhaupt das Vorhandensein einer grösseren Anzahl von Kationen in der gegebenen Wassermenge zu ermöglichen.

Als Beispiel für den Fall, dass entstehende Ionen vorhandenen ihre Ladungen zwar nicht ganz, wohl aber teilweise entziehen, kann die Reduktion von Ferriionen durch Eisen zu Ferroionen angeführt werden:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot}$$

Taucht man in eine Kochsalzlösung oben ein Stück Eisen und unten ein Platinblech ein, so zeigt das Galvanoskop im beide Metalle verbindenden Drahte keinen Strom an. Wird aber das unten liegende Platinblech durch Einwerfen von etwas festem Eisenchlorid*) mit Ferriionen umgeben, so zeigt sich sofort ein Strom im Schliessungsbogen: die Ferriionen schicken durch den Draht dem Eisenblech $^1/_3$ ihrer elektrischen Ladung zu, damit dieses Ferroionen zu bilden vermöge, was es denn auch auf Kosten der Ferriionen thut, bis diese vollständig in Ferroionen übergegangen sind.

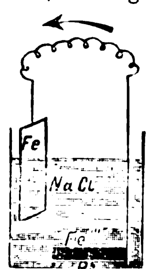


Fig. 32.

Als Gegensatz zu diesem Fall der Ionenbildung kann gewissermassen der dienen, wo eine Substanz, um selbst in Ionen übergehen zu können, anderen, bereits vorhandenen Ionen entgegengesetzten Zeichens eine weitere Ladung aufzwingt. Ein hierher gehörendes Beispiel ist deshalb von besonderem Interesse, weil die fragliche Reaktion umkehrbar ist, und deshalb immer nur bis zu einem gewissen Gleichgewichte verläuft.

Wie bekannt ist, setzt Eisenchlorid aus Jodkalium Jod in Freiheit, während andererseits auch Jod von Ferrosalzen unter Bildung von Ferrisalzen aufgenommen wird.**) Es vollzieht sich also der Vorgang

$$Fe^{\cdot\cdot} + J \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J'$$

sowohl im einen, wie auch im anderen Sinne.

Man muss deshalb sowohl dadurch Strom erzeugen können, dass man Ferrosalze und Jod an unangreifbaren Elektroden einander gegenüberstellt, wie auch dadurch, dass man Ferrisalze und Jodionen gegen einander schaltet. Die folgenden Versuche sind für diese Beziehungen sehr lehrreich:

Eine grössere, tiefere Krystallisierschale, in der zwei kleinere, flachere stehen, wird bis über den

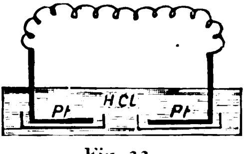


Fig. 33.

Rand der letzteren mit nicht zu verdünnter Chlorkaliumlösung angefüllt. In jeder der kleinen Scha-

*) Vgl. F. W. Küster, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 383.

**) Vgl. z. B. die Untersuchungen von Seubert, Zeitschr. f. anorg. Chem.

len liegt ein Platinblech als Elektrode. Giebt man auf das eine Platinblech einige Jodkrystalle und filtriert zum anderen etwas konzentrierte, frisch bereitete Eisenchlorürlösung, so schlägt das Elektrometer in dem Sinne aus, dass die Elektrode beim Jod positiver Pol ist. Das Jod nimmt also durch Übergang in Jodionen negative Ladungen auf, die äquivalente positive Elektricitätsmenge aber wandert durch den Draht zur anderen Elektrode und ladet dort Ferroionen zu Ferriionen auf.

Dieser Vorgang vollzieht sich jedoch nur so lange, bis in den Lösungen das Verhältnis Ferroionen : Ferriionen und elementares Jod : Jodionen einen gewissen Wert erreicht hat. Wird dieser Wert z. B. dadurch übersprungen, dass die jetzt noch sehr geringe Konzentration der Jodionen durch Zusatz von Jodkalium zur Jodelektrode plötzlich vervielfacht wird, so kehrt sich der Vorgang und damit die Stromrichtung um. Die vorher an der Anode gebildeten Ferriionen schicken dann ihre erst aufgenommenen dritten Ladungen zurück und oxydieren die stark vermehrten Jodionen teilweise wieder zu elementarem Jod. Die Nadel des Galvanoskopes schlägt deshalb im entgegengesetzten Sinne aus, wie vorhin. Die Umkehr kann jedoch mit gutem Erfolge erst dann vorgenommen werden, wenn durch den Stromschluss bereits genügend Ferriionen gebildet sind, der Nadelausschlag im entgegengesetzten Sinne wird jedoch sofort sehr beträchtlich, wenn auch die Konzentration der Ferriionen durch Zufuhr von Eisenchlorid plötzlich vervielfacht wird.

Auch zwischen Anionen und Anionen bildenden Substanzen können sich ganz analoge Vorgänge abspielen, wie das folgende Beispiel zeigt.

In dem **H**-Rohr tauchen zwei Platinelektroden in Chlorkaliumlösung. Wird zu der einen Elektrode etwas Brom gegeben, so zeigt das Galvanoskop*) noch keinen Strom an, sobald aber zu dem anderen Blech ein Jodkaliumkrystall kommt, schlägt die Nadel weit aus, und zwar in dem Sinne, dass die Bromelektrode der positive Pol ist. Das Brom geht an der Elektrode als Anion in Lösung und nimmt dadurch negative Ladungen mit fort, die entsprechenden positiven Ladungen aber fliessen durch den Draht zur anderen Elektrode und neutralisieren hier die negativen Ladungen von Jodionen, so dass elementares Jod auftritt, das die Umgebung der Elektrode rasch braun färbt.

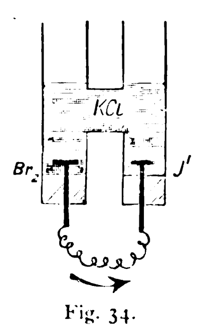


Fig. 34.

*) Das von Lüpke empfohlene Zeigergalvanoskop.

Als dritter Hauptfall für die Ionenbildung ist derjenige zu nennen, wo zur Wahrung der elektrischen Neutralität der Lösung ein elektrisch neutraler Körper Kationen, ein anderer aber die äquivalente Menge Anionen bildet, resp. wo Ionen niederer Ladung in solche höherer Ladung übergehen. Als Beispiel könnte man die gleichzeitige Auflösung von Eisen und Jod in Wasser anführen. Da der Vorgang der Eisenionenbildung von dem Vorgang der Jodionenbildung räumlich getrennt werden kann, so lässt sich die Reaktion als Elektricitätsquelle ausnutzen.

Ein Eisenblech taucht oben und ein Platinblech unten in eine Chlorkaliumlösung. In dem beide Metalle verbindenden Schliessungsbogen zeigt sich kein Strom. Wird aber auf das unten liegende Platinblech ein Jodkrystall geworfen (nötigenfalls, um die Lösung zu beschleunigen, auch Jodkalium), so schlägt die Nadel sofort aus, und zwar in dem Sinne, dass der positive Strom im Schliessungsbogen vom Jod zum Eisen fliesst. Es muss das ja auch so sein, denn das Eisen braucht zur Kationenbildung positive Elektricität, das Jod aber zur Bildung von Anionen negative.

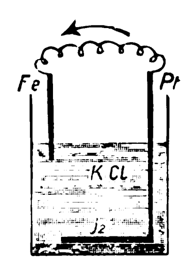


Fig. 35.

Diese drei Bildungsarten von Ionen sind die am häufigsten in Betracht kommenden; sie verlaufen jedoch keineswegs immer so einfach, wie hier geschildert, sie kombinieren sich vielmehr häufig zu komplizierten Fällen.

Nachdem wir nun so die wichtigsten Entstehungsarten der Ionen kennen gelernt haben, erscheint es angemessen, uns mit ihrem Verhalten gegen einander und gegen andere Stoffe zu beschäftigen.

Positive und negative Ionen sind insofern auf einander angewiesen, als in der nämlichen Lösung immer elektrisch äquivalente Mengen von beiden auftreten müssen; denn wäre dies nicht der Fall, so würden die fraglichen Lösungen wegen der relativ grossen elektrischen Ladungen der einzelnen Ionen enorm grosse Überschüsse an positiver resp. negativer Elektricität aufzuweisen haben. Dies erklärt z. B., warum die Eisenionen, welche durch Auflösen von Eisenchlorid entstehen, durchaus andere

sein müssen, wie die Eisenionen, welche Eisenchlorür bildet; denn ersteres sendet pro Atom Eisen drei Chlorionen in Lösung, letzteres aber nur zwei. Das Eisenion des Chlorides muss also die drei negativen Ladungen entsprechende positive Ladung auf sich vereinigen, während das Eisenion des Chlorürs nur zwei positive Ladungen aufzunehmen braucht, um den beiden Chlorionen das Gleichgewicht zu halten. Das Ferriion $Fe^{\cdots}$ und das Ferroion $Fe^{\cdot\cdot}$ müssen demnach sich analytisch wie auch elektrisch durchaus verschieden verhalten, obwohl die Grundlage beider das nämliche Eisenatom ist.

Wenn so die Mengenverhältnisse positiver und negativer Ionen durch eine relativ einfache Beziehung miteinander verknüpft sind, so gestalten sich die Beziehungen der Ionen zu ihren elektrisch indifferenten Muttersubstanzen schon etwas verwickelter.

Kein Elektrolyt ist in Lösungen von praktisch in Betracht kommender Konzentration vollständig in Ionen gespalten. Wenn Chlorwasserstoff in Wasser gelöst wird, so vollzieht sich also die Ionenbildung keineswegs quantitativ, es stellt sich vielmehr ein Gleichgewicht her zwischen ungespaltenem Chlorwasserstoff, Wasserstoffionen und Chlorionen:

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'.$$

Der Grad der Ionenspaltung ist vornehmlich von der Natur der sich spaltenden Substanz, von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration der Lösung abhängig. Es lässt sich das sehr schön an der Hand einiger Versuche zeigen. Hier ist eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Toluol, die beim Öffnen der Flasche durch entweichenden Chlorwasserstoff gerade so an der Luft raucht, wie die gesättigte wässrige Lösung des Gases. In dieser Lösung ist der Chlorwasserstoff nicht merklich in Ionen gespalten, deshalb zeigt das Galvanoskop auch keinen Strom an, wenn ich zwei Elektroden in die Flüssigkeit tauche, die mit einer Stromquelle von 72 Volt Spannung in Verbindung stehen. Es fehlen eben die Ionen, die Beförderungsmittel für die Elektricität in allen leitenden Lösungen.

Das Charakteristikum einer Säure sind nun aber die Wasserstoffionen. Da diese Ionen dem Chlorwasserstoff in der Toluollösung fehlen sollen, so kann sich der Chlorwasserstoff in diesem Lösungsmittel auch nicht als Säure bethätigen, es muss ihm demnach z. B. die Fähigkeit abgehen aus Kalkspatpulver die Kohlensäure auszutreiben.

Und in der That, trage ich pulverisierten Kalkspat in diese stark rauchende Salzsäure ein, so sehen wir keine Spur von Gas entweichen, setze ich aber etwas Wasser hinzu, so entweicht Kohlendioxyd, und der starke Nadelausschlag des Galvanoskopes zeigt die gute Leitfähigkeit der Lösung an.

Aber nicht nur die Natur des Lösungsmittels ist von grossem Einfluss auf den Grad der Ionenspaltung, die Natur der Elektrolyte selbst spielt eine wenigstens eben so wichtige Rolle. Vergleichen wir verschiedene Säuren in äquivalenten, wässrigen Lösungen miteinander, so fällt auf, dass sie sich sowohl in Bezug auf ihre Fähigkeit den elektrischen Strom zu leiten, wie auch durch den Grad, mit welchem sie sich als Säuren charakterisieren, sehr wesentlich voneinander unterscheiden. Je stärker eine Säure ist, desto besser leitet sie, und wir erklären uns das so, dass sowohl für die Stärke der Säure als auch für ihre Leitfähigkeit hauptsächlich die Menge der Wasserstoffionen bestimmend ist, welche sie zu bilden vermag.

Dass nicht in erster Linie die Menge der vorhandenen Säure für ihre Wirkung massgebend ist, lässt sich z. B. folgendermassen zeigen.

Ich giesse in eine Reihe von Gläsern von demselben mit Methylorange gelb gefärbten Wasser. In das erste leite ich Kohlendioxyd bis zur Sättigung. Das Wasser absorbiert sein eigenes Volum an Kohlendioxyd, und hieraus ergiebt sich, dass die so entstandene Säurelösung etwa $^1/_{10}$ normal ist. Trotz dieser relativ grossen Konzentration färbt sich der Indikator nur wenig rot. Setze ich zu dem Inhalt des zweiten Glases nur wenige Tropfen verdünnter Essigsäure, wodurch die Lösung nur etwa $^1/_{100}$ normal wird, so verrät der Indikator doch durch eine viel stärkere Rötung eine weit beträchtlichere Wirkung der Säure, obwohl dieselbe etwa 10 mal verdünnter ist, als die Kohlensäurelösung.

Von grossem Einfluss auf den Grad der Spaltung der Elektrolyte kann nun auch die Gegenwart mitgelöster anderer Stoffe sein. Wenn z. B. eine Säure HX nach dem Schema

$$HX \rightleftarrows H^{\cdot} + X'$$

bis zu einem gewissen Gleichgewichte gespalten ist, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz dieses Gleichgewicht dadurch gestört werden, dass in das System noch eines der Glieder der Gleichung eingeführt wird. Wird z. B. die Konzentration der Anionen X' vergrössert, so muss die der Kationen durch Rückgang der Ionisation so lange abnehmen,

bis hierdurch und durch das gleichzeitige Zunehmen der Konzentration der nicht gespaltenen Säure das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Der Einfluss, welchen z. B. die Vermehrung der Anionen auf die Spaltung der verschiedenen Säuren ausübt, ist nun aber ein sehr verschieden grosser, wie sich sehr leicht zeigen und auch an der Hand einer einfachen Überlegung einsehen lässt. Ist die Säure HX nach dem Schema

$$HX \rightleftarrows H^{\cdot} + X'$$

zerfallen und bedeutet

c die Konzentration des nicht gespaltenen Anteiles HX,

a die Konzentration der Kationen $H^{\cdot}$ und

b die Konzentration der Anionen X', so ist

$$c \cdot k = a \cdot b$$

wo k eine Konstante ist.

Bei einer schwachen Säure, d. h. bei einer solchen, welche nur zum kleinen Teil gespalten ist, wird c gross sein im Vergleich zu a und b, es wird nur wenig kleiner sein als C, die Gesamtkonzentration der Säure, die augenscheinlich $= c + a$ ist. Wird nun b durch Einführen neuer Anionen X' vergrössert, so kann c nur ganz unwesentlich wachsen, da es ja immer noch kleiner bleiben muss, als das nur wenig grössere C, es wird also zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes a praktisch um eben so viel mal kleiner werden müssen, als b grösser geworden ist. Es wird also die Zahl der Wasserstoffionen in der Lösung einer schwachen Säure relativ ausserordentlich dadurch zurückgedrängt werden können, dass ihr Anion in die Lösung eingeführt wird. Es lässt sich das mit Hilfe der hier noch stehenden Lösungen von Kohlensäure und Essigsäure sehr schön zeigen; denn Kohlensäure ist ja eine sehr schwache Säure, und Essigsäure gehört auch noch zu den schwächeren ihres Geschlechtes.

Hier ist etwas festes Natriumbikarbonat. Bringe ich hiervon auch nur eine kleine Spur in die durch Kohlensäure schwach gerötete Lösung von Methylorange, so zerfällt es nahezu quantitativ in die Ionen $Na^{\cdot}$ und HCO_3'; auch die Kohlensäure liefert dieses Anion, indem sie sich nach dem Schema

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$$

spaltet. Der durch das Salz in die Lösung eingeführte Zuwachs an HCO_3' bedeutet nun eine Vervielfachung des Faktors b, der Faktor a muss dementsprechend auf einen kleinen Bruchteil seines Wertes zurückgehen, die Wirkung der so stark verminderten Wasserstoffionen muss unter die Grenze des Wahrnehmbaren zurückgehen, das heisst, die saure Reaktion der Kohlensäure muss durch eine Spur vorhandenen Bicarbonats verhindert werden. Sie sehen, dass das wirklich der Fall ist, die Lösung ist nach Zusatz des Salzes wieder so gefärbt, wie vor dem Einleiten des Kohlendioxydes.

Ganz ähnlich verhält sich nun die durch Essigsäure gerötete Lösung gegen ein Acetat, nur sind hier doch schon etwas grössere Mengen des Salzes erforderlich. Man beobachtet, dass eine Spur davon wohl auch eine kleine Wirkung ausübt, jedoch ist dieselbe nicht so stark, wie bei der Kohlensäure, etwas grössere Mengen des Salzes aber bringen doch noch die saure Reaktion der Säure vollkommen zum Verschwinden.

Die Rolle, welche diese Wirkung des Natriumacetates auf Essigsäure in der analytischen Chemie bei Fällungsreaktionen spielt, lässt sich sehr schön durch den folgenden Versuch zeigen.

Setze ich zu einer verdünnten, wässrigen Lösung von Eisenacetat Schwefelwasserstoffwasser, so fällt schwarzes Schwefeleisen aus. Wird die Lösung aber erst mit Essigsäure ziemlich stark angesäuert, so bleibt sie auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser klar, kommt jedoch ausserdem noch etwas Natriumacetatlösung hinzu, so fällt trotz der unveränderten grossen Menge freier Essigsäure das Schwefeleisen aus.

Ganz anders aber wird nun die Sache bei stärkeren und starken Säuren. Hier ist in der Gleichung

$$c \cdot k = a \cdot b$$

wegen der sehr weit gehenden Ionenspaltung c immer klein gegen a, letzteres also nahe gleich C. Es wird deshalb bei Änderung von b das Gleichgewicht wesentlich durch die entsprechende Änderung von c wieder hergestellt werden, so dass also durch Zuführung von Anionen X' die Zahl der Wasserstoffionen verhältnismässig nicht beträchtlich vermindert werden kann. Deshalb wird die starke Säure in ihrer sauren Reaktion durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze nicht merklich behindert werden. Es lässt sich dies leicht zeigen.

Bringe ich zu der Lösung von Methylorange einen Tropfen Salzsäure, so schlägt die Farbe in ein intensives Rot um — ein Zeichen für das Vorhandensein vieler Wasserstoffionen. Trägt man in die Lösung Chlornatrium ein, so macht sich auch



bei den grössten Mengen des Salzes keine Wirkung bemerkbar, die Wasserstoffionen bleiben also bestehen, trotz des ausserordentlich grossen Überschusses an Chlorionen.

Beträchtlich schwächer als die Salzsäure ist schon die Schwefelsäure. Sie färbt in etwa gleicher Menge angewandt zwar auch intensiv rot, aber man kann doch wahrnehmen, dass eine sehr grosse Menge von Natriumsulfat die Wirkung der Säure schon recht merklich zurückdrängt.

Als einfache Folge der Thatsachen, die wir soeben kennen gelernt haben, ergiebt sich nun auch die Erscheinung, dass im allgemeinen die Löslichkeit von Elektrolyten dadurch vermindert wird, dass ein auch von dem gelösten Elektrolyten gebildetes Ion noch anderweitig in die Lösung eingeführt wird.*) Hier haben wir z. B. überschüssiges Bleichlorid in Berührung mit seiner gesättigten, wässrigen Lösung. Wir müssen annehmen, dass in dieser Lösung sowohl ungespaltenes Bleichlorid $Pb\,Cl_2$, als auch die Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ und Cl' vorhanden sind. Es herrscht hier ein doppeltes Gleichgewicht, denn einmal steht der nicht gespaltene Teil des gelösten Salzes mit dem festen Salze im Gleichgewicht, weiter aber herrscht Gleichgewicht zwischen diesem gelösten, ungespaltenen Teil und den Ionen des Salzes

$$Pb\,Cl_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'.$$

Wird nun etwas von einer konzentrierten Kochsalzlösung zu der Bleichloridlösung gegeben, so kann hierdurch das gelöste, nicht gespaltene Salz nicht beeinflusst werden, wohl aber ist das Gleichgewicht

$$Pb\,Cl_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$$

vernichtet, weil durch das Chlornatrium ja massenhaft Chlorionen in die Lösung eingeführt worden sind. Es muss sich also das Gleichgewicht in dem Sinne verschieben, dass sich aus Bleiionen und Chlorionen nicht gespaltenes Chlorblei zurückbildet, $Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = Pb\,Cl_2$, gerade so, wie vorhin aus Wassorstoffionen und den Säureanionen die fraglichen Säuren zurückgebildet wurden.

Nun war aber die Lösung schon vor dem Zusatz des Kochsalzes für nicht gespaltenes Chlorblei gesättigt, sie muss deshalb durch den Zusatz von Kochsalz hierfür übersättigt werden, so dass festes Chlorblei ausfällt, wenn anders wirklich das Bleisalz aus seinen Ionen durch Zusatz von Kochsalz zurückgebildet wird. Um diese Forderung der Theorie zu prüfen, gebe ich hier zu der abfiltrierten Bleichloridlösung etwas Kochsalzlösung, und Sie sehen, es entsteht in der That eine reichliche Abscheidung von Chlorblei, obwohl die Lösung in 100 ccm überhaupt nur etwa 0,7 g des Salzes enthält.

Derartige Löslichkeitsbeeinflussungen ermöglichen es nun, an sich schon schwer lösliche Salze noch sehr viel schwerer löslich zu machen — eine Thatsache, von der man bekanntlich in der analytischen Chemie den weitgehendsten Gebrauch macht. Auch kann man dadurch, dass man die Konzentration des einen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Ionen auf ein bestimmtes Maass bringt, die Konzentration des anderen Iones ebenfalls auf ein kleines und dabei unveränderliches Maass hinunterdrücken — eine Thatsache, von der man in der messenden Elektrochemie ganz besonders oft Gebrauch macht.

Zu den interessantesten und wichtigsten Ionenreaktionen gehören nun ohne Zweifel diejenigen, bei welchen Ionen dadurch verschwinden, dass sie mit anderen Ionen oder Molekülen zu neuen Ionen zusammentreten. Die wichtige Erkenntnis derartiger Vorgänge hat in ausserordentlich zahlreiche, früher durchaus dunkle Erscheinungen der analytischen Chemie und der Elektrochemie Licht gebracht.

Die Kupfersalze z. B. geben ganz allgemein eine Reihe von bei allen gewöhnlichen Kupfersalzen wiederkehrenden Reaktionen, und wir schliessen mit Recht, dass diese Reaktionen für das Kupferion charakteristisch sind; denn dieses Ion ist ja der einzige Bestandteil, welchen alle einfachen Kupfersalze miteinander gemein haben. Nun kennen wir aber auch Fälle, wo diese für Kupfersalze charakteristischen Reaktionen bei Kupfer enthaltenden Lösungen ausbleiben, und wir werden dann schliessen, dass sich in diesen Lösungen trotz ihres Gehaltes an Kupfer doch Kupferionen entweder garnicht, oder wenigstens nicht in nachweisbarer Menge finden. Das Kupfer ist nicht mehr selbständiges Ion, sondern Bestandteil eines komplizierter zusammengesetzten, eines komplexen Iones.

Der Elektrochemiker hat nun allen Grund, dem Ausbleiben der normalen Reaktionen von Substanzen in gewissen Lösungen seine volle Aufmerksamkeit zuzuwenden, denn die Lösungen, welche abnorme **chemische** Reaktionen bezüglich eines

*) Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 372.

in ihnen enthaltenen Metalles geben, sind ohne Ausnahme zugleich solche, in welchen das Metall abnormes **elektrisches** Verhalten zeigt.

Hier habe ich sogenannte Fehling'sche Lösung, eine alkalische Auflösung von weinsaurem Kupfer. Diese verhält sich bekanntlich analytisch abnorm, indem das Kupfer in ihr durch die Mehrzahl der gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. Dass sie sich aber auch elektrochemisch ganz abnorm verhält, lässt sich sehr schön auf zweierlei Weisen zeigen.

In diesem einen der beiden **U**-Rohre sehen sie unten eine Lösung *b* von Kupfersulfat, darüber eine solche *a* von Natriumsulfat; in dem anderen **U**-Rohr aber ist die untere blaue Flüssigkeit *d* Fehling'sche Lösung, oben bei *c* ist alkalische Seignettesalzlösung. Jetzt stehen noch in den einzelnen Röhren die Grenzflächen zwischen den blauen und den

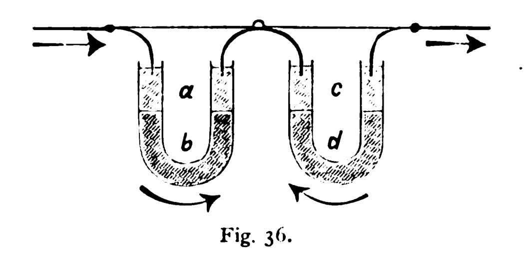


Fig. 36.

farblosen Salzlösungen auf beiden Seiten gleich hoch, schicke ich aber einen elektrischen Strom durch die parallel geschalteten **U**-Röhren, so sehen sie nach einiger Zeit, dass sich die blaue Zone in der Kupfersulfatlösung im Sinne des positiven Stromes verschoben hat, d. h., die *Cu*-Ionen sind, wie nicht anders zu erwarten, als Kationen mit dem Strom gewandert.

Umgekehrt aber finden wir die blaue Zone in der anderen Röhre im entgegengesetzten Sinne verschoben, das Kupfer ist also hier gegen den Strom gewandert. Der Grund hierfür ist der, dass es in dieser Lösung nicht mehr das durch Alkali oder Carbonate fällbare Kupferkation ist, sondern dass es Bestandteil eines ebenfalls blau gefärbten, komplexen Aniones geworden ist.

Das Fehlen von Kupferionen in der Fehling-schen Lösung, oder, richtiger gesagt, die ausserordentlich klein gewordene Konzentration der Kupferionen in dieser Lösung lässt sich nun noch auf andere Weise elektrisch nachweisen.

In dieser Kette steht eine Kupfer- und eine Bleielektrode in Natriumacetatlösung, Das Elektroskop zeigt keinen Strom an. Nun umgebe ich die Bleielektrode durch Einwerfen einiger Bleiacetatkrystalle mit Bleiacetatlösung, und zum Kupfer giesse ich etwas Kupfervitriollösung. Der Ausschlag des Elektrometers zeigt an, dass Blei als Ion in Lösung geht, während die Kupferionen elementar auf der Kupferelektrode niedergeschlagen werden.

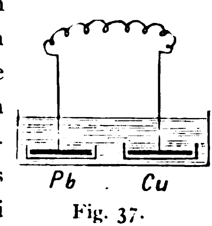


Fig. 37.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wird mit grosser Annäherung wiedergegeben durch die Gleichung

$$\pi = \frac{0{,}0002}{2} T \left(\log \frac{P_B}{p_B} - \log \frac{P_K}{p_K} \right) \text{ Volt,}$$

worin bedeutet:

P_B = Lösungstension des Bleies
P_K = „ „ Kupfers
p_B = osmotische Druck der Bleiionen
p_K = „ „ „ Kupferionen.

Wenn nun in der Fehling'schen Lösung wirklich nur nicht mehr nachweisbare Mengen von Kupferionen vorhanden sind, so wird p_K, der osmotische Druck dieser Ionen, ausserordentlich klein, der Quotient $\frac{P_K}{p_K}$ dementsprechend sehr gross sein. Der $\log \frac{P_K}{p_K}$ wird dementsprechend auch gross, und zwar grösser als $\log \frac{P_B}{p_B}$, dadurch wird der ganze Ausdruck für π negativ, d. h. die elektromotorische Kraft dreht ihr Vorzeichen um, der Strom muss umgekehrt zirkulieren, wenn das Kupfer in Fehlingscher Lösung steht, als wenn es in Kupfervitriollösung steht.

Um dies zu prüfen, werfe ich hier zu der Kupferelektrode etwas Seignettesalz und Kali; dadurch wird die Kupfervitriollösung in Fehling'sche Lösung verwandelt, die Nadel des Elektroskopes geht zurück, sie erreicht den Nullpunkt, sie schlägt im entgegengesetzten Sinne aus, die Stromrichtung hat sich also umgekehrt. Wir haben hier den chemisch merkwürdigen Fall, dass Blei niedergeschlagen wird, während Kupfer sich löst, während für gewöhnlich umgekehrt Kupfer durch Blei ausgefällt wird.

Der Stand der Elektroskopnadel zeigt, dass der umgekehrte, jetzt zirkulierende Strom kein sehr starker ist. Es kommt das daher, dass in der

Fehling'schen Lösung die Konzentration der Kupferionen, wenn auch eine sehr kleine, so doch noch eine merkliche ist. Wir dürfen nun erwarten, dass die Stromstärke noch wesentlich zunehmen wird, wenn es uns gelingt, die Konzentration der Kupferionen noch weiter zurückzudrängen. Ein Mittel, dies zu erreichen, ist z. B. Cyankalium. Sie sehen deshalb den Ausschlag der Nadel noch bedeutend grösser werden, wenn ich ein Stück Cyankalium zur Kupferelektrode bringe. —

Meine Herren, wir haben jetzt hier eine Zahl von Beispielen besprochen, welche uns so recht deutlich den engen Zusammenhang zwischen Ionenreaktionen und elektrochemischen Vorgängen zeigen. Die Arrhenius'sche Lehre hat sich im raschen Siegeslaufe die heterogensten Gebiete der wissenschaftlichen Chemie erobert, kein ernst zu nehmender Gegner steht ihr mehr entgegen und die Zahl der Gleichgültigen und der meist nur aus Unkenntnis Zweifelnden wird von Tage zu Tage kleiner. Auf dem Gebiete der Elektrochemie im Besonderen aber hat sie in einer Weise klärend, befruchtend und fördernd gewirkt, wie es in der Geschichte der Wissenschaften wohl selten der Fall gewesen ist.



ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES JODOFORMS.

Von *K. Elbs* und *A. Herz.*



Seit dem Jahre 1884 besitzt die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin ein Patent (D. R.-P. Nr. 29771) auf die Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme. Bei der Darstellung von Jodoform soll während der Elektrolyse ununterbrochen Kohlensäure eingeleitet werden. Nachdem der eine von uns schon früher beobachtet hatte*), dass ein beträchtlicher Zusatz von Alkalikarbonat vorteilhaft, dagegen ein Einleiten von Kohlensäure nicht notwendig ist zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute an Jodoform, so wurden die folgenden Versuche zu dem Zwecke angestellt, einiges Nähere zu erfahren über die bei der Elektrolyse stattfindenden Vorgänge.

Lässt man in Gegenwart von Alkali oder Alkalikarbonat und in der Wärme Jod auf Alkohol einwirken, so reagieren bekanntlich beide in der Weise auf einander, dass das Endergebniss der Umsetzung dargestellt wird durch die Gleichung

1a. $CH_3 \cdot CH_2OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ.$

Diese Umsetzung kann vorteilhaft dadurch herbeigeführt werden, dass durch eine mit Alkohol versetzte wässerige Lösung von Jodkalium und Soda ein elektrischer Strom geleitet wird, der aus Jodkalium die Ionen Jod und Kalium verfügbar macht. Die Jodionen geben an der Anode ihre Ladung ab, so dass die Aufgabe des Stromes darin besteht, kontinuierlich an der Anode Jod frei zu machen, welches dann mit dem Alkohol nach der obenstehenden Gleichung reagiert. Je geringer die Stromdichte an der Anode ist, desto vollständiger kann sich das freiwerdende Jod mit der Anodenflüssigkeit umsetzen. Der bei dieser Reaktion entstehende Jodwasserstoff bezw. das Kalium- oder Natriumsalz desselben werden durch den Strom wieder zerlegt, wobei an der Anode Jod, an der Kathode Alkali verfügbar wird. Zum grössten Teile regeneriert sich also das nicht an Kohlenstoff gebundene Jod fortlaufend und nur ein kleiner Teil dasselben wird an der Anode in jodsaures Alkali umgewandelt.

Es sei bemerkt, dass es nicht unbedingt notwendig ist, eine bis zur Bildung von Kohlensäure gehende Oxydation des Alkohols anzunehmen, wie dies bei Aufstellung der Gleichung 1a geschehen ist; man kann vielmehr voraussetzen, unter gewissen Bedingungen werde die Oxydation mit der Bildung von Ameisensäure ihre Grenze erreichen. Bei dieser Annahme lässt sich die zwischen Alkohol und Jod stattfindende Umsetzung unter Vernachlässigung der Zwischenreaktion darstellen durch die Gleichung

1b. $CH_3 \cdot CH_2OH + 8J + H_2O =$
$CHJ_3 + HCOOH + 5\,HJ.$

Je nachdem man die Gleichung 1a oder 1b zu Grunde legt, sind vom Strom für die Bildung von 1 Mol. Jodoform 10 oder 8 Atome Jod zu liefern; die für ein und dieselbe Strommenge be-

*) Siehe Oettel, Elektrochemische Übungsaufgaben (1897), Seite 53.

rechneten theoretischen Ausbeuten an Jodoform verhalten sich also wie 4:5 je nachdem man sie auf Gleichung 1a oder 1b bezieht. Da bei den Versuchsbedingungen, wie sie bei den später zu beschreibenden Elektrolysen eingehalten wurden, Ameisensäure niemals beobachtet werden konnte, so wurde die theoretische Stromausbeute stets nach Gleichung 1a berechnet (1,468 g CHJ_3 für 1 A.-St.) und die angeführten prozentischen Ausbeuten an Jodoform sind auf diesen Wert berechnet.

Lässt man das Jod auf Aceton statt auf Alkohol einwirken, so muss man, entsprechend der Gleichung 1b die Umsetzung darstellen durch das Schema:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 6J + H_2O = CHJ_3 + CH_3 \cdot COOH + 3HJ.$$

Zunächst wurde die elektrolytische Darstellung von Jodoform aus wässeriger alkalischer Lösung von Jodkalium und Aethylalkohol etwas eingehender untersucht. Wie schon oben angegeben, entsteht als Nebenprodukt hauptsächlich jodsaures und vielleicht auch etwas überjodsaures Alkali; nennenswerte Mengen von unterjodigsaurem Salz finden sich dagegen zu keiner Zeit in der Anodenflüssigkeit vor. Hiernach sind also die Fragen zu beantworten: Wieviel des von dem Strom freigelassenen Jods wird unter bestimmten Versuchsbedingungen zur Bildung von Jodoform verbraucht, wieviel oxydiert sich zu jodsaurem Salz und wieviel geht durch etwaige Nebenreaktionen verloren? Welche Veränderungen erleidet dies Verhältnis durch Änderungen der Stromdichte, der Temperatur, des Gehaltes der Anodenflüssigkeit an Jodkalium, Alkohol und Soda?

Die Menge des gelieferten Jodoforms ist, wo es nur auf mässige Genauigkeit ankommt, leicht zu bestimmen, da es in Alkohol wenig, in Wasser fast gar nicht löslich ist. Man lässt die elektrolysierte Flüssigkeit stehen, bis sich das ausgeschiedene Jodoform gut abgesetzt hat, saugt es ab, trocknet es im Exsikkator und wägt es. Nicht ganz so einfach gestaltet sich die Feststellung des Gehaltes der Anodenflüssigkeit an jodsaurem Salz und an Jodmetall. Es kommt darauf an, Jodsäure neben Jodid in wässerig alkoholischer Lösung zu bestimmen und zwar so, dass während der Elektrolyse, ohne sie zu unterbrechen, in kurzen Zeitabschnitten der Gehalt der Anodenflüssigkeit an jodsaurem und jodwasserstoffsaurem Salz rasch festgestellt werden kann, um ein ungefähres Bild vom Gange der Reaktion zu gewinnen. Eine gewichtsanalytische Bestimmung wäre zu umständlich und zeitraubend gewesen und die gebräuchlichsten jodometrischen Titrationen waren ungeeignet wegen der Gegenwart von Alkohol. Folgendes Verfahren entsprach den Anforderungen: Eine abgemessene Menge Anodenflüssigkeit wurde in einen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure hineinpipettiert, wobei durch Umschwenken dafür gesorgt wurde, dass das sich abscheidende freie Jod stets in saurer Flüssigkeit war, also mit dem vorhandenen Alkohol kein Jodoform bilden konnte. Die Schwefelsäure macht aus dem Jodid Jodwasserstoff frei, der sich mit der Jodsäure umsetzt nach der Gleichung:

$$HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 6J.$$

Auf jedes in der Flüssigkeit vorhandene Jodsäuremolekül kommen also 6 Atome frei werdendes Jod, d. h. $^1/_6$ des in Freiheit gesetzten Jods war als Jodsäure vorhanden. Das Jod wurde mittels schwefliger Säure titrimetrisch bestimmt; diese Titration liefert, wie schon Bunsen gezeigt hat, gute Resultate, wenn man hinreichend verdünnte schweflige Säure verwendet. Die schweflige Säure wurde gegen eine nahezu $^1/_{10}$ normale Jodlösung eingestellt, deren Titer von Zeit zu Zeit mittels Natriumthiosulfatlösung kontrolliert wurde. Nach Feststellung des Gehaltes an Jodsäure konnte der gesamte Jodgehalt mit Silbernitrat und Rhodanammonium titriert werden. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge Jod und der als Jodsäure vorhandenen ergiebt den Gehalt an Jodmetall. Vorversuche zeigten, dass das Verfahren für die Jodsäure sehr genaue Werte, für den Gesamtgehalt an Jod aber nur annähernd richtige Ergebnisse liefert, was seinen Grund in dem Umstande hat, dass namentlich in Gegenwart von Alkohol die von suspendiertem Jodsilber gefärbte Flüssigkeit bei der Titration mit Rhodanammonium den Farbeumschlag nur sehr schwierig scharf erkennen lässt. Diese Ungenauigkeit stört jedoch wenig, weil es auf eine genaue Ermittelung des Gehaltes an Jodiden nicht ankommt.

Bei den Elektrolysen diente als Anode ein S-förmig gebogenes Platindrahtnetz von etwa 1 qdm Gesamtoberfläche; daran war ein an seinem oberen Ende zu einer Öse gebogener Platindraht angebracht, der zur Herstellung der Stromleitung an einen anderen angehängt werden konnte, welcher in einfacher Weise an dem zur Messung der Temperatur im Anodenraume dienenden Thermometer befestigt war. Diese Anordnung gestattete, die mit Anodenflüssigkeit beschickte Thonzelle mittels zweier aufgeschlitzter Uhrgläser leicht und ziemlich dicht



abzuschliessen, was zur Vermeidung merklicher Verluste durch Entweichen des mit Wasser- und Alkoholdämpfen flüchtigen Jodoforms von Vorteil ist. Die Thonzelle stand in einem die Kathodenflüssigkeit (mässig konzentrierte Sodalösung) und ein Nickeldrahtnetz von grosser Oberfläche als Kathode enthaltenden Becherglase und dieses wieder in einem Wasserbade, welches ermöglichte, während der Dauer eines Versuches die gewünschte Temperatur in der Zelle konstant zu erhalten. Eine Spannung von 4 V. genügte zur Erzeugung von Strömen bis zu 2 A.; Ströme von 2,5 und 3 A. beanspruchten 6 V., von 3,5 und 4 A. 8 V.; mit stärkeren Strömen wurde nicht gearbeitet. Die angegebenen Stromstärken sind zugleich die Stromdichten für 1 qdm Anodenoberfläche. Als Anodenflüssigkeiten dienten Lösungen von Jodkalium und Soda in Gemischen von Wasser und Alkohol und zwar betrug die Summe der angewandten Raumteile von Wasser und Alkohol stets 120 ccm.

Wird durch den Strom an der Anode so viel Jod frei gemacht, dass es nicht genug Alkohol vorfindet um sich sofort damit umzusetzen, so färbt sich die Anodenflüssigkeit durch das ausgeschiedene Jod erst gelb, dann braun. Das in der Lösung vorhandene freie Jod setzt sich nach Unterbrechung des Stromes je nach seiner Menge schneller oder langsamer mit dem Alkohol zu Jodoform um. Wird der Strom schon bald nach dem Beginn des Auftretens freien Jods unterbrochen, so geht diese Umsetzung fast momentan vor sich.

Zuerst wurde der Einfluss untersucht, den Veränderungen der Temperatur sowie des Gehalts an Jodkalium, an Soda oder an Alkohol auf den Gang der Reaktion haben. Die hier in Frage kommenden Versuche wurden im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Auftreten von freiem Jod konstatiert wurde, und zwar wurde bei denselben eine Stromstärke von 0,5 A. verwendet, weil bei kleiner Stromdichte naturgemäss der normale Verlauf der Reaktion länger anhält, als es bei einer grösseren der Fall gewesen sein würde. Nach dem Unterbrechen des Stromes wurden der Niederschlag sowohl, wie die Anodenflüssigkeit in ein Becherglas gefüllt und letztere hierauf nach mindestens anderthalbstündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Jodoform abgesaugt, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und von diesem dann ein aliquoter Teil titriert. Die Summe des als Jodsäure, als Jodmetall und als Jodoform gefundenen Jods hätte gleich sein sollen der Menge des angewandten Jods (bei 10 g *KJ* 7,638 g *J*), dies war jedoch nicht der Fall; es wurden zumeist nur 90 Prozent des angewandten Jods wiedergefunden. Der Verlust an 10 Prozent ist wohl hauptsächlich dadurch zu erklären, dass es unmöglich ist, in kürzerer Zeit die Thonzellen wirklich quantitativ auszuspülen, dass ferner geringe Verluste infolge Verflüchtigung von Jodoform eintreten, sowie auch nicht alles gebildete Jodoform sich ausscheidet, vielmehr eine der Sättigung der Anodenflüssigkeit entsprechende Menge in Lösung bleibt und dieses als Jodoform in der Flüssigkeit vorhandene Jod bei der Titration nicht mitbestimmt wird, schliesslich dass andere jodhaltige Derivate des Alkohols, wenn auch in ganz untergeordneter Menge entstehen und der Bestimmung sich entziehen.

Die Tabelle A vereinigt die Versuche, welche den Einfluss der Temperatur auf den Gang der Reaktion erkennen lassen. Zur Erklärung aller Tabellen (A bis D) sei bemerkt, dass die angegebenen Mengen Soda, Jodkalium, Alkohol die ursprünglich in der Anodenflüssigkeit vorhandenen bedeuten; die Wassermenge zu Beginn der Versuche ist jeweils gleich 120 ccm weniger der angegebenen Menge Alkohol.

Bei den meisten in den folgenden Tabellen mitgeteilten Versuchen wurde während der Elektrolyse, ohne dass dieselbe eine Unterbrechung erlitt, in Zwischenräumen von je 15 Minuten das Volum der Anodenflüssigkeit und der Jodsäuregehalt in 1 ccm titrimetrisch bestimmt. Von einer Mitteilung der gefundenen Zahlen ist Abstand genommen, da sie zu viel Unregelmässigkeiten zeigen um einen hinreichend sicheren Schluss auf den Gang der Jodsäurebildung während der Elektrolyse unter verschiedenen Bedingungen und zu verschiedenen Zeiten zu gestatten. Die bei diesen Proben gefundenen Jodsäuremengen sind bei Angabe des Gesamtgehaltes an Jodsäure mit inbegriffen.

Tabelle A fasst die zur Feststellung des Einflusses der Temperatur ausgeführten Versuche zusammen. Es betrug durchweg die Anodenstromdichte 0,5 A. auf 1 qdm, der Gehalt an Jodkalium 10 g, an Alkohol von 96 Volumprozent 20 ccm.

Die für die Jodoformbildung günstigste Temperatur liegt hiernach zwischen 60° und 70° C.; auch die Bildung der Jodsäure nimmt unter sonst gleichen Umständen im allgemeinen mit der Temperatur zu. Bei den Versuchen Nr. 5 und 7 trat freies Jod überhaupt nicht auf, dagegen liess sich

bei Nr. 7 deutlich der Geruch nach Äthyljodid wahrnehmen, ohne dass es jedoch gelang, diese Substanz in sicher nachweisbaren Mengen zu gewinnen; auch bei einigen anderen Versuchen lag die Sache ebenso.

Tabelle A.

Nummer	Strommenge in A.-St.	Temperatur	Na_2CO_3 in g	HJO_3 in g zu Ende des Versuches	HJO_3 in g nach 0,5 A.-St.	Ausbeute an CHJ_3 in g	Ausbeute an CHJ_3 in % der Theorie	Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
1	1,0	20°	12	0,127	—	0,304	20,7	0,25
2	0,5	30°	12	0,047	0,047	0,350	47,6	0,25
3	0,5	40°	12	0,060	0,060	0,402	54,8	0,42
4	1,25	50°	12	0,124	0,068	1,289	70,3	1,0
5	2,0	60°	12	0.307	0,095	2,118	72,2	—
6	1,5	60°	6	0,087	0,053	1,710	77,7	1,5
7	1,5	70°	6	—	—	1,524	69,2	—

Tabelle B zeigt, dass unter sonst gleichen Bedingungen mit wachsendem Sodagehalte die Ausbeute an Jodoform schwach sinkt, an Jodsäure stark ansteigt. Die Anodenstromdichte war stets 0,5 A. auf 1 qdm, die Temperatur 60° C., der Gehalt an Jodkalium 10 g, an Alkohol 20 ccm.

Tabelle B.

Nummer	Strommenge in A.-St.	Na_2CO_3 in g	HJO_3 in g zu Ende des Versuches	HJO_3 in g nach 0,5 A.-St.	Ausbeute an CHJ in g	Ausbeute an CHJ in % der Theorie	Auftreten freien Jods spätestens nach A.-St.
1	1,0	3	0,0140	0,0130	1,150	78,3	0,75
2	1,5	6	0,0866	0,0527	1,710	77,7	1,5
3	2,0	12	0,3070	0,0948	2,118	72,2	—

Diese Versuchsergebnisse waren von vornherein zu erwarten; denn je grösser das Verhältnis der gelösten Sodamenge zu der an Jodkalium wird, ein um so grösserer Teil des Stromes wird durch die Soda geleitet und desto mehr wird bei der erheblichen Stromdichte durch den infolge der Entladung von CO_3-Ionen verfügbaren Sauerstoff das an der Anode frei werdende Jod zu Jodsäure oxydiert, einerlei ob man diesen Oxydationsprozess als direkt oder indirekt verlaufend ansieht.

Auch die in Tabelle C niedergelegte Versuchsreihe bestätigt diese Auffassung; hier wurde bei gleichbleibendem Gehalt an Soda die Menge des Jodkaliums gesteigert und bei Versuch Nr. 1 wurde so viel Jodsäure gebildet, dass schon nach 1,4 A.-St. sich beim Ansäuern der Probe festes Jod ausschied, welches behufs Titration durch Alkoholzusatz in Lösung gebracht werden musste.

Die Stromdichte an der Anode betrug durchweg 0,5 A. auf 1 qdm, die Temperatur 60° C., der Gehalt an Soda 6 g, an Alkohol 20 ccm.

Tabelle C.

Nummer	Strommenge in A.-St.	KJ in g	HJO_3 in g zu Ende des Versuches	HJO_3 in g nach 0,5 A.-St.	Ausbeute an CHJ_3 in g	Ausbeute an CHJ_3 in % der Theorie	Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
1	1,5	5	0,3790	0,1280	1,238	56,2	—
2	1,5	10	0,0866	0,0527	1,710	77,7	1,5
3	1,25	15	0,0288	0,0164	1,706	93,0	1,25

Es war ferner zu vermuten, dass der Betrag der Bildung von Jodsäure und von Jodoform auch von der Menge des vorhandenen Alkohols abhängen würde, insofern als jene sich in stärkerem Maasse bilden musste, wenn das verfügbare Jod nicht an jeder Stelle so viel Alkohol vorfinden würde, um sich sogleich mit demselben zu Jodoform umzusetzen und somit der Oxydation anheimfiele. Diese Vermutung bestätigte sich, wie die Versuchsreihe der Tabelle D zeigt.

Die verwendete Anodenstromdichte war 0,5 A. auf 1 qdm, die Temperatur 60° C., der Gehalt an Soda 6 g, an Jodkalium 10 g.

Tabelle D.

Nummer	Strommenge in A.-St.	Alkohol in ccm	HJO_3 in g zu Ende des Versuches	HJO_3 in g nach 0,5 A.-St.	Ausbeute an CHJ_3 in g	Ausbeute an CHJ_3 in % der Theorie	Auftreten von freiem Jod spätestens nach A.-St.
1	1,0	10	0,1620	0,1000	1,074	73,2	0,87
2	1,5	20	0,0866	0,0527	1,710	77,7	1,5
3	1,5	30	0,0336	0,0222	1,778	80,7	1,5

In einigen anderen Versuchen wurde der Einfluss der Stromdichte an der Anode auf die Ausbeute an Jodoform, sowie der Wert derselben in den verschiedenen Abschnitten des Stromdurchgangs untersucht. Bei allen diesen Versuchen bestand die ursprüngliche Anodenflüssigkeit aus 6 g Soda (wasserfrei), 10 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol (96 Volumprozent), 100 ccm Wasser. In Tabelle E sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt; sie wurden alle derart ausgeführt, dass nach je 0,5 A.-St. Stromdurchgang der Strom unterbrochen, die Anodenflüssigkeit ausgegossen und mindestens



$1^1/_2$ Stunden stehen gelassen wurde. Die einzelnen Apparatteile wurden in ein besonderes Gefäss abgespritzt, das gesamte ausgeschiedene Jod auf ein Filter gebracht und lufttrocken gewogen, die für sich abgesaugte Anodenflüssigkeit wiederum 0,5 A.-St. elektrolysiert und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis bei einer Unterbrechung in der Flüssigkeit sich freies Jod zeigte. Die Ergebnisse beweisen, dass bei der gewählten Zusammensetzung des Elektrolyten eine Anodenstromdichte von mehr als 1 A. auf 1 qdm ungünstig ist und dass die Ausbeuten an festem Jodoform vom Beginn des Versuches bis zur Sättigung der Flüssigkeit mit Jodoform gering sind, mithin die erste Wägung dieser Substanz jeweils kein zutreffendes Maass für den Verlauf der Umsetzung liefert, sondern nur relative Bedeutung hat.

ganz schwach gelb gefärbt und vollkommen rein. Es lassen sich also in einem kontinuierlichen Verfahren ohne Schwierigkeit nahezu quantitative Ausbeuten erzielen.

Weiterhin wurden einige Versuche angestellt unter Weglassung des Diaphragmas; durch die reduzierende Wirkung des an der Kathode verfügbaren Wasserstoffs musste die Bildung des Jodoforms mehr oder minder beeinträchtigt werden und bereits entstandenes aber noch nicht fest ausgeschiedenes Jodoform konnte einer Reduktion unterliegen. Es lässt sich jedoch durch eine hohe Stromdichte an der Kathode, durch erhebliche Entfernung der beiden Elektroden und ähnliche Massnahmen die schädliche Reduktionswirkung in enge Grenzen einschränken. Beispielsweise lieferte ein Versuch, wobei die Anode auf dem Boden des Gefässes, die Kathode von kleiner Ober-

Tabelle E.
Ausbeute an CHJ_3 in den Abschnitten.

Nr.	Stromdichte in Amp. auf 1 qdm Anodenoberfläche	0,0 — 0,5 A.-St.		0,5 — 1,0 A.-St.		1,0 — 1,5 A.-St.		1,5 — 2,0 A.-St.		2,0 — 2,5 A.-St.	
		in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie	in g	in % der Theorie
1	0,5	0,457	62,2	0,526	71,7	0,617	84,1	0,652	88,8	0,617	84,1
2	1,0	0,418	57,0	0,549	74,7	0,639	87,0	0,450	61,3	—	—
3	1,5	0,396	53,9	0,503	68,5	0,556	75,7	0,589	80,2	—	—
4	2,0	0,337	45,9	0,409	55,7	0,447	60,9	0,530	72,2	—	—
5	2,5	0,295	40,2	0,410	55,9	0,483	65,8	—	—	—	—
6	3,0	0,276	36,8	0,367	50,0	0,521	71,0	—	—	—	—
7	3,5	0,272	37,0	0,388	52,9	—	—	—	—	—	—
8	4,0	0,288	39,2	—	—	—	—	—	—	—	—

Die gewonnenen Daten gestatteten den Schluss, dass zur Erzielung guter Ausbeuten an Jodoform ein kontinuierliches Verfahren vorteilhaft sein musste, wobei mit einer 1 A. auf 1 qdm nicht übersteigenden Anodenstromdichte bei 60° C. eine aus 5 g Soda, 10 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser bestehende Lösung elektrolysiert wird und allstündlich das ausgeschiedene Jodoform entfernt sowie die Anodenflüssigkeit durch Zusatz von Soda, Jodkalium und Alkohol wieder auf den ursprünglichen Gehalt gebracht wird. Die Jodsäure kann sich nur sehr langsam bis zu einer störenden Höhe anreichern, da ihre Bildung nur nebensächlich und nicht proportional der Zeit sondern weit langsamer vor sich geht. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieses Schlusses; schon in der dritten A.-St. betrug die Ausbeute in einem Falle 97,3 %, in einem andern 97,7 % der berechneten Menge an Jodoform; die Substanz war fein krystallinisch, nur

fläche in den oberen Flüssigkeitsschichten angebracht war, mit einem Elektrolyten aus 5 g Soda, 20 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser und einer Anodenstromdichte von 0,8 A. auf 1 qdm bei 4 V. Badspannung schon in der ersten A.-St. eine Ausbeute von nahezu 60 % der Theorie, was beweist, dass auch unter diesen Umständen bei kontinuirlichem Betriebe sich Ausbeuten erzielen lassen, welche nicht weit hinter den mit Anwendung eines Diaphragmas erhaltenen zurückstehen. Die Beschaffenheit des erzeugten Jodoforms war tadellos.

Ein Versuch, an Stelle der Anode aus Platindrahtnetz eine solche aus Nickeldrahtnetz zu benutzen, schlug fehl; es bildete sich hauptsächlich Nickeloxydulhydrat und nur nebenbei Jodoform.

Sehr ungünstige Ergebnisse hatten auch einige Versuche, bei welchen der Alkohol durch Aceton ersetzt war. Käufliches Aceton wurde durch Ausschütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium und frak-



tionierte Destillation gereinigt und an Stelle von je 20 ccm 96prozentigen Alkohols 27 ccm dieses Acetons verwendet. Bei Temperaturen von 20°—40° C., Stromdichten von 0,5—4,0 A. auf 1 qdm Anodenoberfläche, bei einem Gehalte der Anodenflüssigkeit von 10 bezw. 15 g Jodkalium und 3,6 bezw. 12 g Soda in einer Mischung von 27 ccm Aceton und 93 ccm Wasser liess sich in keinem Falle reines Jodoform erhalten. Meistens trat bald freies Jod auf, und stets war die Bildung von jodierten Ketonen durch den starken, sehr scharfen und stechenden Geruch des Elektrolyten zu erkennen. Die ausgeschiedene feste Substanz bestand nur zum kleineren Theile aus Jodoform, zum grösseren Theile aus einem rotbraunen, pulverigen Körper. Gewöhnlich setzte sich aus der Anodenflüssigkeit nach längerem Stehen am Boden eine dunkel rotbraune Schmiere ab, welche sich allmählich veränderte und in ein rotbraunes Pulver überging, das wohl identisch mit dem ursprünglich während der Elektrolyse ausgeschiedenen war. In warmer, verdünnter Natronlauge löste sich die Substanz und lieferte nach dem Erkalten einen feinkrystallinen, gelblich weissen Niederschlag, der grösstenteils aus Jodoform bestand. Diese Beobachtung führte dazu, in der Anodenflüssigkeit die Soda durch Ätznatron zu ersetzen und zwar statt 6 g trockener Soda 4,5 g gewöhnliches Ätznatron zu verwenden. Unter sonst gleichen Bedingungen trat nunmehr nach 1 A.-St. Stromdurchgang überhaupt keine feste Ausscheidung mehr auf und nur der Geruch der Anodenflüssigkeit deutete die Bildung einer geringen Menge Jodoform an; der Elektrolyt war rotbraun gefärbt, was in der Hauptsache nicht von freiem Jod, sondern von Kondensationsprodukten des Acetons herrührte. Unter den angegebenen Umständen lässt sich also durch Elektrolyse einer acetonhaltigen alkalischen Jodkaliumlösung Jodoform nicht mit Erfolg darstellen.

Ebensowenig gelang die elektrolytische Darstellung von Bromoform in einem Versuche, wobei als Anodenflüssigkeit eine Lösung von 6 g Soda und 10 g Bromkalium in einer Mischung aus 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser diente; die Anodenstromdichte betrug 0,5 A. auf 1 qdm, die Temperatur 60°. Nach 1,5 A.-St. Stromdurchgang enthielt der Elektrolyt keine fassbaren Mengen von Bromoform und roch stark nach gebromten Aldehyden; freies Brom war nicht vorhanden. Auch ein Versuch, Chloroform elektrolytisch zu gewinnen, gab das nämliche negative Resultat.

Giessen, im Juni 1897.



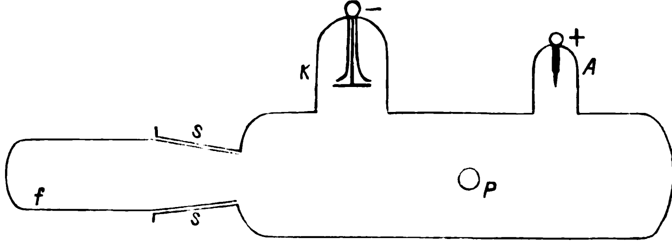
ÜBER DIE VERÄNDERUNG VON SALZEN DURCH KATHODENSTRAHLEN.

Von Privatdozent Dr. *Rich. Abegg.*

(Aus dem Göttinger Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

on Goldstein*) ist die merkwürdige Thatsache beobachtet worden, dass Salze, und zwar gerade solche, nämlich Alkalihaloide, welche nach allen bisherigen Erfahrungen am stabilsten erscheinen, durch Kathodenstrahlen auffällige Veränderungen erleiden; diese sind nach dem Entdecker physikalischer Natur, während E. Wiedemann und G. C. Schmidt durch ihre Versuche**) zu dem Schluss geführt werden, dass eine chemische Reaktion stattfindet und Subhaloide gebildet werden. Die zur Entscheidung dieser Frage meinerseits angestellten Versuche sind vielleicht für die Leser dieser Zeitschrift nicht ohne Interesse, sodass ich hier einen kurzen Überblick der Resultate geben darf, die ich an anderer Stelle ausführlich veröffentlichen werde.

Die Untersuchung wurde in Rohren beifolgender, im wesentlichen von Goldstein angegebener Form vorgenommen.



S Schliffstück, *f* Einsatzstück, *K* Kathode, *A* Anode, *P* zur Pumpe führende Rohrmündung.

Fig. 38.

Dieselben wurden mittels Patentschlauchs mit einer Quecksilberpumpe verbunden, und wenn der Schlauch an den Glasrohren und das Einsatzstück *f* im Schliff *S*

*) Goldstein, Wied. Ann. **54**, 371 (1895) und **60**, 491 (1897).

) Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. **54, 618 (1895).

mit Marineleim (Ducretet, Paris) gedichtet wird, so kann man trotz der Schlauchverbindung die höchsten Vacua erreichen, in denen mit Hilfe eines Induktoriums von 70 mm Funkenlänge intensive Kathodenstrahlen erzeugt werden.

Chlorkalium, Chlornatrium und Bromkalium, durch Bestrahlung im Kathodenlicht unter Umschütteln in die violette resp. braune und blaue Modifikation übergeführt, zeigten weder irgend eine Gasentwicklung, noch wurden die Lösungen der gefärbten Salze in Wasser irgendwie alkalisch reagierend, wenn man sorgfältig gereinigte und vorher neutrale Salze angewandt hatte. Die letzterem widersprechenden Befunde von Wiedemann und Schmidt kann ich also nicht bestätigen. Gegen die Subhaloidnatur der farbigen Salzmodifikationen spricht ferner, dass dieselben, in gesättigter Lösung des unveränderten Salzes aufgeschlämmt, ebenso beständig wie in trockenem Zustande sind, dass sie Permanganatlösung nicht entfärben, und dass die Färbung selbst bei längerem Einleiten von Chlor in die Aufschlämmung nicht zurückgeht. Im Rohr selbst lässt sich überdies durch die Hitzewirkung sehr intensiver Kathodenstrahlen das gefärbte Salz stets in weisses zurückverwandeln und dieses nach dem Abkühlen durch kurze neue Bestrahlung wieder in die gefärbte Modifikation überführen, was bei Verlust von Halogen natürlich nicht denkbar wäre.

Man muss also wohl zweifellos die gefärbten Alkalihaloide als physikalische Modifikationen ansprechen.

Eine gegenüber dem gewöhnlichen Salz veränderte Löslichkeit der farbigen Modifikationen war nicht zu konstatieren, da die farbige ohne merkliche Abnahme oder Zuwachs in der gesättigten Lösung der gewöhnlichen fortbesteht, was speziell bei dem gelben Chlornatrium untersucht wurde, da dies bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln ungemein beständig ist.

Eine etwaige reduzierende Kraft der Kathodenstrahlen wurde am Cuprichlorid*) zu konstatieren gesucht, da dieses tiefbraune (wasserfreie) Salz leicht in weisses Cuprochlorid umwandelbar ist. Eine solche Umwandlung tritt jedoch nicht ein, das braune Salz bleibt anscheinend gänzlich unverändert.

*) Die folgenden Salze sind teilweise schon von Wiedemann und Schmidt (Wied. Ann. 56, 204 ff. [1895]) untersucht worden und ergaben z. T. ähnliche Resultate.

Auch auf Cuprochlorid, das in feuchtem Zustand im Sonnenlicht geschwärzt (im Dunkeln wieder weiss [Kerp]) wird, hat Kathodenlicht keine Wirkung, dagegen wird Calomel durch Kathodenstrahlen, ebenso wie durch Licht, schwach gelb gefärbt.

Chlorsilber wird im Kathodenlicht tiefviolettschwarz, eine Farbe, welche im Sonnenlicht, ebenso wie die von unverändert weissem im Vacuum, in ein merklich helleres graubraun übergeht. Die Kathodenlichtfarbe wird durch Hitzwirkung intensiver Kathodenstrahlen kaum geändert.

In dieser Beziehung unterscheidet es sich auffällig von Bromsilber, welches durch Sonnen- wie Kathodenlicht dunkelgrau gefärbt wird, aber sowohl durch äussere Erhitzung wie diejenigen intensiver Kathodenstrahlen wieder in nahe das ursprüngliche (vielleicht etwas näher dem Orange liegende) Gelb übergeht, welches von neuem durch Licht oder Kathodenstrahlen geschwärzt werden kann.

Dass bei keinem der beiden Silberhaloide eine Halogenabgabe (durch Verschlechterung des Vacuums) anscheinend stattfindet, sowie ferner die Regenerierbarkeit des gelben aus dem geschwärzten Bromsilber, spricht selbst bei diesen Verbindungen dafür, dass das Wesen der Licht- wie Kathodenstrahlenwirkung nicht eine Reduktion sei, wenigstens im Vakuum im Zustande völliger Trockenheit.

Kaliumsulfat nimmt unter den Kathodenstrahlen, wenn es rein ist, keinerlei Färbung an; es fand sich jedoch, dass geringe Verunreinigungen mit Chlorkalium, die gerade noch mit Silbernitrat durch eine Trübung der Lösung nachweisbar waren, bereits deutlich, wenn auch schwach, die violette Farbe des Chlorkaliums in den Kathodenstrahlen entstehen liessen, ein Beispiel für die ziemlich beträchtliche Empfindlichkeit dieser Kathodenlichtreaktionen, die möglicherweise auch für gewisse praktisch-analytische Zwecke sich brauchbar erweisen wird.

Aus den vorstehenden Beobachtungen kann man entnehmen, dass die Kathodenstrahlen keine chemisch, sondern nur eine physikalisch verändernde Wirkung besitzen, die im übrigen mit derjenigen des Lichts nicht eindeutig verbunden zu sein scheint; denn:

Licht verändert und Kathodenstrahlen verändern:

Chlorsilber, Bromsilber, Calomel;

Licht verändert nicht, Kathodenstrahlen verändern



die Alkalihaloide;
Licht verändert, Kathodenstrahlen verändern nicht:
Cuprochlorid:
Licht verändert nicht und Kathodenstrahlen verändern nicht:
Cuprichlorid, Kaliumsulfat.

Vorstehendes darf vielleicht als ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Kathodenstrahlen auf chemische Substanzen gelten, wenn auch die entstehenden Produkte noch kaum weniger rätselhaft erscheinen, als die wunderbaren elektrischen Strahlen, durch die sie erzeugt werden.

Göttingen, Juli 1897.



ÜBER DIE VORGÄNGE BEI DER ELEKTROLYSE FETTSAURER ALKALISALZE UND DIE ENTSPRECHENDEN ELEKTROLYTISCHEN PRODUKTE.

Von *P. Rohland.*

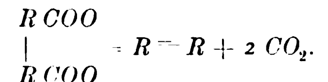
I.



Die Dissociationstheorie hat auch über die Vorgänge bei der Elektrolyse fettsaurer Salze Klarheit verbreitet. Die Annahme einer primären Wasserzersetzung erleichtert die Übersicht über dieselben. Wenn man ein fettsaures Alkalisalz in verdünnter wässeriger Lösung bei nicht zu grosser Stromstärke elektrolysiert, so sind die an den Polen sich ansammelnden Ionen an der Anode Säureion und Hydroxylion, an der Kathode Alkaliion und Wasserstoffion.[1] [2]) Nun geben diejenigen Ionen ihre elektrischen Ladungen ab, welche den geringsten Potentialunterschied gegen die Elektrode haben, in diesem Falle an der Kathode das Wasserstoffion, an der Anode das Hydroxylion. Beide Ionen werden aus dem nicht dissociierten Wasser stets von neuem gebildet. In konzentrierten Lösungen dagegen begiebt sich auch das Säureion seiner Elektricität, — auch Verstärkung des Stromes wirkt in gleichem Sinne wie Erhöhung der Konzentration. Nach Abgabe ihrer elektrischen Ladungen befinden sich nun die Anionen in einem singulären Zustande, wie ihn Nernst[3]) genannt hat, der sie zur Reaktion miteinander befähigt; sie polymerisieren sich unter Abgabe von Kohlensäure zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff, und zwar bei den einbasischen Säuren nach dem Schema:

$$2\,RCOO = R-R + 2\,CO_2,$$

indem zwei Anionen zu einem Kohlenwasserstoff zusammentreten; bei den zweibasischen kann ein Anion einen Kohlenwasserstoff bilden.



$$\begin{array}{l} RCOO \\ | \\ RCOO \end{array} = R-R + 2\,CO_2.$$

Indessen können die Anionen einbasischer Säuren auch noch nach anderer Richtung hin miteinander reagieren, indem sie nämlich einen ungesättigten Kohlenwasserstoff oder einen Ester zu bilden im Stande sind:

$$2\,RCOO = R-H + RCOOH + CO_2$$
$$2\,RCOO = RCOOR + CO_2.$$

Unter passenden Bedingungen — bei nicht zu grosser Stromdichte in Lösungen von mittlerer Konzentration werden sowohl Wasserstoff- und Alkaliion wie Hydroxyl- und Säureion ihre elektrischen Ladungen verlieren; und die Folge wird sein, dass durch den Wasserstoff Reduktionen stattfinden können; so tritt bei der Elektrolyse von zimmtsaurem Alkali Benzaldehyd auf.

Es empfiehlt sich, die Kalisalze der Elektrolyse zu unterwerfen, weil einmal ihre Löslichkeit die der Natronsalze um einiges übertrifft, ferner auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions grösser ist als die des Natriumions. Ein weiterer Grund für die Wahl der Kalisalze ist, dass, wie Kolbe[4]) beobachtet hat, das nach längerem Durchleiten des Stromes sich bildende Kalibikarbonat die Zersetzungskraft des Stromes weniger schwächt, als das unlöslichere, sich bald in Krystallen ausscheidende Natronsalz. Besonders die auf der Anode sich bildende Krystallschicht hemmt die Wirksamkeit des Stromes in hohem Maasse. Doch wurde auch die Abscheidung von Kaliumkarbonat wahrgenommen. Bei der Elektrolyse einer 46,6 prozentigen Lösung von isovaleriansaurem Kali krystallisierte ein weisses Salz aus, das bei 100° getrocknet, 47,4% Kalium enthielt.

[1]) W. Ostwald, Allgemeine Chemie, Bd. II, 2. Aufl.
[2]) M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie.
[3]) W. Nernst, Theoretische Chemie.
[4]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 69.



Mitunter werden auch noch andere feste Ausscheidungsprodukte beobachtet. So konstatierte Bourgoin[5]) bei der Elektrolyse von neutralem, weinsaurem Kali — 68 Teile Salz und 32 Teile Wasser — die Abscheidung von Weinstein. Da in der Lösung sowohl Wasserstoff- und Kaliumionen als auch Säureionen vorhanden sind, so erfolgt einfach der Niederschlag des sauren weinsauren Kali, sobald der Wert seines Löslichkeitsproduktes überschritten ist.

II.

Zur Elektrolyse einiger fettsaurer Alkalisalze diente eine Zersetzungszelle, in welcher die Anode zur Erreichung einer grösseren Stromdichte die Form eines dicken Platindrahtes hatte; als Kathode wurde ein breites Platinblech gewählt. Dann kann sehr wohl von einer Trennung der Pole durch ein Diaphragma abgesehen werden. Die Stromquelle bildeten zwei Akkumulatoren, deren elektromotorische Kraft 4 Volt betrug. Ein Kohlrausch'sches Federgalvanometer diente als Strommesser. Zur Vermeidung von Oxydationserscheinungen wurde die Zelle in ein Kühlgefäss, dessen Temperatur auf 0^0 bis $+5^0$ gehalten wurde, gestellt.

Die Fettsäuren wurden als rein von Kahlbaum bezogen, die Kalisalze mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die auf der Zelle schwimmende Ölschicht wurde öfter abgehoben, zum Schluss die ganze Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der letztere dann abdestilliert. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden über Ätzkali getrocknet; Chlorcalcium konnte keine Verwendung finden, da diese Kohlenwasserstoffe, wie schon Kolbe[6]) beobachtet hat, auf dasselbe, wenn auch in geringem Maasse, lösend einwirken. Schliesslich wurden sie, meist unter normalem Druck, rektifiziert.

III.

Von den gesättigten Fettsäuren wurden die Alkalisalze der Capron- Capryl- und Heptylsäure der Elektrolyse unterworfen.

a) Capronsaures Kali $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOK$. Der durch Zersetzung einer konzentrierten Lösung dieses Salzes gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich als der erwartete, durch Polymerisation der beiden Radicale C_5H_{11} gebildete, gesättigte Kohlenwasserstoff, nämlich als normales Dekan $C_{10}H_{22}$. Siedepunkt des rektifizierten Kohlenwasserstoffes ist $172^0—173^0$ bei normalem Druck.

Die Analyse ergab 84,92 % C und 15,96 % H.
Berechnete Prozente 84,50 % C „ 15,49 % H.

b) Caprylsaures Kali $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOK$. In ganz analoger Weise bildete sich bei der Elektrolyse einer 29,4 prozentigen Lösung dieses Salzes ein gesättigter Kohlenwasserstoff, das Tetradekan $C_{14}H_{30}$. Der Siedepunkt des rektifizierten Kohlenwasserstoffes ist bei normalem Druck $252^0—253^0$.

c) Heptylsaures Kali $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOK$. Ein orientierender Versuch über heptylsaures Kali zeigte die Bildung des Dodekan $C_{12}H_{26}$. Der Siedepunkt des rektifizierten Kohlenwasserstoffs ist bei 754 mm Druck $212^0—213^0$, sein Schmelzpunkt $12^0—13^0$. Bei einem weiteren Versuche schied sich auf der Oberfläche der Lösung ein Öl ab, welches aus zwei Schichten einem hell und einem dunkler gefärbten Teile bestand. Durch fraktionierte Destillation dieses vorher getrockneten Ölgemisches wurde ein zweites elektrolytisches Produkt gewonnen, welches für sich bei normalem Druck bei 145^0, und bei 85^0 bei 15 mm Druck konstant siedete. Da es Brom addierte, hatte es offenbar den Charakter eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, Die Analyse ergab an Kohlenstoffgehalt 85,40 %, an Wasserstoff 14,26 %, stimmend für einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n}. Um seine Molekulargrösse zu ermitteln, wurde die Dampfdichtebestimmung nach Viktor Meyer ausgeführt, die Dampfdichte ist, auf Luft als Vergleichsgas bezogen, im Mittel 3,75, demnach das Molekulargewicht 108,5, was auf ein Oktylen C_8H_{16} hinweist. Indessen ist das nach Entstehung und Siedepunkt — die Oktylene sieden bei 100 bis 125^0 — nicht wohl möglich; wahrscheinlicher ist es, dass das erhaltene Öl ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe ist. Die Bestimmung der Dampfdichten wurde im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. Dorn für Überlassung der Apparate etc. meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Es schien nun von Interesse, die Bedingungen zu studieren, unter welchen dieses Öl vorzugsweise und in grösserer Menge gewonnen wird. Als solche kommen in Betracht Stromdichte, Konzentration der Lösung, ferner deren saure, neutrale, alkalische Beschaffenheit. Bei der Elektrolyse einer 5,8 prozentigen Lösung von heptylsaurem Kali und einer

[5]) Jahresbericht für die Fortschritte der Chemie. 1867.
[6]) Annalen der Chemie und Pharm. 69.

Stromdichte von 0,0647 Ampère pro qcm entstand ausschliesslich ein gesättigter Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt 215° bei 760 mm Druck war, — es war also Dodekan $C_{12}H_{26}$. Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff bezw. Oktylen konnte nicht konstatiert werden. Da, wie oben erwähnt, die Verstärkung des Stromes in demselben Sinne wirkt, wie Erhöhung der Konzentration, so wurde unter Belassung aller anderen letztere Versuchsbedingung variiert. Denn es ist klar, dass aus verdünnten Lösungen die Anionen nur vereinzelt am positiven Pol zusammen treffen, infolge dessen nur nach einer Richtung hin Reaktionsfähigkeit betätigen, indem sie eben zunächst den gesättigten Kohlenwasserstoff bilden. Je grösser die Konzentration der Anionen an der Anode, um so grösser wird die Möglichkeit, nach verschiedener Richtung mit einander zu reagieren, sein. In der That lieferte die Elektrolyse einer 15 prozentigen und weiterhin einer 27,0 prozentigen Lösung des heptylsauren Kali als elektrolytisches Produkt ein Ölgemisch, welches sich durch Konstatierung der Siedepunkte als Dodekan Siedepunkt 98,5 bei 15 mm Druck, andererseits durch Addition von Brom als das schon oben erwähnte Gemisch vom Siedepunkt 145° bei normalem Druck darstellte.

Die Bildung eines Esters von der Form $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO\ C_6H_{13}$ konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

Übrigens hat es den Anschein, als ob eine Beziehung zwischen der Beschaffenheit der Anionen und ihrer Polymerisationsfähigheit zu Kohlenwasserstoffen bestünde, und zwar eine derartige, dass diese Eigenschaft mit ihrem steigenden Kohlenstoffgehalt zunimmt. Eine verdünnte Lösung von isovaleriansaurem Kali wenigtens lieferte keine Spur von Kohlenwasserstoff, während die Elektrolyse einer 5 prozentigen Lösung von heptylsaurem Kali das Dodekan gewinnen lässt.

IV.

Wesentlich anders als die Alkalisalze der gesättigten Fettsäuren schienen sich bei der Elektrolyse die der Fettsäuren zu verhalten, welche eine Äthylenbindung haben. In einer Arbeit von Brown und Walker[7]) wird angegeben, dass die Anionen der elektrolisierten Alkalisalze sich selbst in den Säuren nicht polymerisieren, in welchen die Äthylenbildung nicht in unmittelbarster Nähe der Karboxylgruppe stattfindet. Wahrscheinlich wird, durch Abspaltung der Kohlensäure hervorgerufen, eine Teilung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung veranlasst. Indessen liegt in dem von Brown und Walker untersuchtem Falle der Allylmalonsäure:

$$CH_2=CH-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

die Äthylenbildung ziemlich nahe dem Karboxyl und es schien in den Säuren, in welchen die Doppelbindung in sehr grosser Entfernung von der Karboxylgruppe statthat, eine Anlagerung der Anionen zu Kohlenwasserstoffen möglich. Diese Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt, wenn auch nicht genau der Erwartung entsprechend. Als geeignet erschien zu diesem Zwecke die Undecylensäure

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$$
$$CH_2-CH_2-CH_2-COOK,$$

welche nach den neueren Arbeiten von Perkin[8]) und andern als Vinylnonylsäure erkannt worden ist. Eine mässig konzentrierte Lösung ihres Kalisalzes wurde bei einer Stromdichte von 0,06475 Ampère pro qcm der Elektrolyse unterworfen. Gehofft wurde die Bildung eines Kohlenwasserstoffes, welcher der C_nH_{2n-2} reihe zugehören müsste, von der Formel $C_{20}H_{38}$. Allerdings resultierte als elektrolytisches Produkt ein gelbliches Öl, welches sich durch seine heftige Additionsfähigkeit von Brom als ungesättigter Kohlenwasserstoff erwies. Freilich war dasselbe kein einheitliches chemisches Individuum; denn die fraktionierte Destillation bei normalem Druck des über Ätzkali getrockneten Produktes zeigte, dass ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorlag, deren Siedepunkte zwischen den Temperaturen 75° bis 180° lagen. Es erscheint daher nicht zweifelhaft, dass die Anionen der ungesättigten Säuren nicht in der bei gesättigten Säuren beobachteten normalen Weise mit einander reagieren. Während die Anionen dieser intakt bleiben, findet bei jenen ein vollständiges Zerfallen statt, so dass nur niedere Kohlenwasserstoffe gebildet werden können. Dies würde ja auch der über die Natur der ungesättigten Verbindungen geltenden Vorstellung entsprechen; die bloss lockere Fügung und Bindung einzelner Atome im Molekül dürfte als die Ursache des Zerfallens der Anionen anzusehen sein.

Auch die Elektrolyse von fünfprozentigen Lösungen des ölsauren Kali — für die Ölsäure wird ebenfalls die Äthylenbindung in sehr weiter Ent-

[7]) Annalen der Chem. u. Pharm. Jahrg. 1891 u. 1893.

[8]) Berliner Berichte B. 19. Ref. 338.

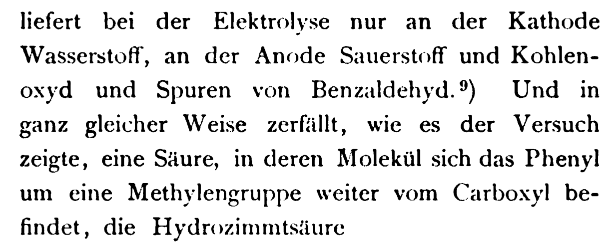


fernung vom Carboxyl vermutet — ergab ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche noch näher untersucht werden sollen.

V.

Zum Schluss ein Wort über die Elektrolyse aromatischer Kalisalze. Alle bisher darüber vorliegenden Versuche konstatieren, dass die Anionen derselben in analoger Weise wie bei den gesättigten Fettsäuren sich nicht polymerisieren. Allerdings kann man mit gutem Grunde annehmen, dass bei den Fettsäuren die CH_2-Gruppe das verbindende Glied zwischen den beiden Anionen ist, und der Schluss wäre nicht unberechtigt, dass eine aromatische Säure, welche in ihrem Anion die CH_2-Gruppe an das Phenyl gebunden enthält, die Bedingungen zur Synthese eines Kohlenwasserstoffes erfüllt. Aber selbst eine Säure solcher Konstitution wie z. B. die Phenylessigsäure

$$C_6 H_5—CH_2 COO K$$



liefert bei der Elektrolyse nur an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff und Kohlenoxyd und Spuren von Benzaldehyd.[9]) Und in ganz gleicher Weise zerfällt, wie es der Versuch zeigte, eine Säure, in deren Molekül sich das Phenyl um eine Methylengruppe weiter vom Carboxyl befindet, die Hydrozimmtsäure

$$C_6 H_5—CH_2—CH_2—COO K.$$

Freilich ist es in allerletzter Zeit gelungen[10]) das Esterkaliumsalz der Benzylmalonsäure mit essigsaurem Kalium zu kombinieren und so elektrosynthetisch zur Methylhydrozimmtsäure und Dibenzylbernsteinsäure zu gelangen; aber eine Polymerisation der aromatischen Säureanionen zu Kohlenwasserstoffen hat sich bisher noch nicht ermöglichen lassen.

Halle a. S.

[9]) E. Wiedemann. Elektricität B. II.

[10]) Prof. v. Miller: Die Elektrosynthese organischer Säuren. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft. München 1897.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Versuche zur Erzeugung elektrischer Keimung bei Pflanzen. Elektrotechn. Anz. 621—623 (1897). Beschreibung einiger Versuche, den Einfluss der Behandlung von Samen mit Wechselstrom auf die Keimfähigkeit festzustellen. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden; es mag nur erwähnt sein, dass sich ein merklicher Einfluss konstatieren liess, indem unter bestimmten Bedingungen (bestimmte Stromstärke, nicht zu lange Zeitdauer) bis 30% mehr Samen als bei normaler Entwicklung keimten. Zu niedrige Ströme wirken nicht, zu grosse schädlich. H. D.

Reaktionen der Kohle bei Elektrolyse. F. Vogel, Ztschr. f. angew. Chem. 1897, 18—20. Verfasser kommt nach kurzer Durchsprache der bisher gemachten Versuche, die Reaktionsprodukte der Kohle als Anode bei der Elektrolyse von Basen und Säuren zu gewinnen und zu bestimmen (Bildung von Millithsäure, Hydro-, Pyro- und Hydropyromellithsäure, Mellogen) zu dem Resultat, dass es mit der vollständigen Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Elemente nichts ist. Er meint dass vielleicht feuerflüssige Elektrolyse bessere Resultate ergeben möchte. H. D.



LEITFÄHIGKEIT.

Neue Widerstandsbestimmungen von Aluminium. J. W. Richards und J. A. Thomson. Chem. News, **75**, 217—218 (1897). Verfasser vermuthen als Grund für die Verschiedenheit der bisher veröffentlichten Widerstandsangaben des Aluminiums Unreinheit des Metalls in erster Linie, verschiedene Leitfähigkeit des als Standard benutzten Kupfers oder Silbers, Unsicherheit der benutzten Normalwiderstände, unvollkommene Messmethoden. Der bei ihren Messungen benutzte Draht wurde chemisch auf den Aluminiumgehalt geprüft, Länge und Durchmesser sorgfältig gemessen, und in Öl getaucht, dessen Temperatur bestimmt wurde. Der Temperaturkoeffizient wurde zu 0,00392 pr. C.° zwischen 0° und 27° gefunden. Beimischungen bewirken ein Fallen der Leitfähigkeit.

Prozentgehalt des Drathes an Aluminium	Leitfähigkeit (Kupfer = 100)
98,5 %	55,0
99,0 „	59,0
99,5 „	61,0
99,75 „	63,0—64,0
100,0 „ (wahrscheinlich)	66,0—67,0

H. D.

Wirkung der Röntgenstrahlen auf die elektrische Leitfähigkeit der Paraffins. Lord Kelvin,



Biatti und Smolan, L'éclairage électrique, **10**, 207—208, 1897. Bekanntlich verlieren geladene metallische Konduktoren unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen ihre Ladung. Verfasser überzogen eine Messingkugel mit Paraffin und fanden, dass dieselbe den Röntgenstrahlen ausgesetzt, die Ladung nicht verlor. Das Paraffin erhält also keine Leitfähigkeit durch Röntgenstrahlen. H. D.



METALLOIDE.

Die Herstellung und technische Verwendung des Ozons besprach Andréoli in einem längeren Vortrag vor der Londoner Industrial Chemical Society. Ein zur technischen Herstellung von Ozon dienender Apparat muss nicht nur reichliche Mengen von Ozon liefern, sondern auch lang andauernd gleichmässig und ohne besondere Aufsicht arbeiten können. Die bisherigen technischen Ozonisationsapparate entsprechen diesen Anforderungen nur unvollständig, da die bei ihrem Bau meist befolgten Konstruktionsprinzipien, nämlich die Verwendung grosser Elektroden mit breiten Flächen und die Vermeidung einer direkten Berührung des zu ozonisierenden Gases mit den Elektroden durch Dazwischenschalten zweier Dielektriken nach Andréoli's Meinung durchaus falsch sind. Die bei der dunklen Entladung auftretende Temperaturerhöhung ist der Bildung von Ozon in grösserer Menge äusserst schädlich, da durch dieselbe schon gebildetes Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird. Je breiter nun die Elektroden sind und je langsamer das Gas zwischen ihnen durchgeht, desto mehr ist es der Einwirkung der Entladungshitze ausgesetzt, welche das schon gebildete Ozon wieder zerstört. Ferner ist es unnötig, das zu ozonisierende Gas von der Eletrode durch ein Dielektrikum zu trennen, da die Oxydation des Elektrodenmetalls eine nur sehr geringe ist. Die beste Bedingung für eine möglichst grosse Ausbeute an Ozon ist die, dass das zu ozonisierende Gas möglichst rasch zwischen spitzen Metallelektroden durchströmt, wie dies schon Houzeau im Jahre 1871 ausgesprochen hat. Bei der Ozonisierung von Luft wird unter diesen Umständen auch die stets erfolgende Bildung nitroser Nebenprodukte am vollständigsten zurückgedrängt, da die Bildung von Ozon augenblicklich erfolgt, während die der obigen Substanzen eine etwas längere Einwirkung der Induktionsentladung beansprucht. Nach diesen Prinzipien bestehen die Andréoli'schen Apparate zur technischen Gewinnung von Ozon im Wesentlichen aus einer Reihe von horizontal angeordneten parallelen, langen, prismatischen Metallkästen, die zur Kühlung innen von kaltem Wasser oder abgekühlter Luft durchströmt werden. Dieselben bilden die Elektroden und stehen der Reihe nach abwechselnd mit dem einen und mit dem andern Pole eines Transformators von 10000 Volt Spannung in Verbindung. Sie besitzen entweder eine ebene Oberfläche oder sind mit Metallspitzen besetzt. Die letztere Form ist die bessere, da die Spitzen die statischen Entladungen begünstigen. (Eine Maschine von el. P. S. besitzt z. B. 12 Elektroden, von denen jede 46 Reihen von je 56 doppelten Spitzen, also 53760 Spitzen trägt.) Jede Elektrode ist von der benachbarten durch eine dünne Glaswand getrennt. Der Zwischenraum zwischen den Tafeln und der Oberfläche bezw. den Spitzen der Elektroden beträgt 1 mm. Das zu ozonisierende Gas wird nun von unten mit grosser Geschwindigkeit zwischen den Elektroden durchgesaugt, bezw. -gepresst, so dass es nach der im Moment des Durchströmens erfolgenden Ozonisierung sogleich der weiteren schädlichen Wirkung der Entladungshitze entzogen wird. Um die ohnhin nur schwache oxydierende Wirkung des Ozons auf das Elektrodenmetall noch mehr zu vermindern, sind die Elektroden zwischen den Spitzen mit einem geeigneten Schutzanstrich versehen.

Derartige Apparate können monatelang täglich ohne Unterbrechung gehen. Sie liefern über 30 g Ozon pro elektrische Pferdekraftstunde; unter besonders günstigen Bedingungen hat Andréoli sogar schon Ausbeuten von 50 g Ozon pro elektrische Pferdekraftstunde erhalten.

Zur Herstellung von Ozon in kleinerem Massstabe empfiehlt sich folgende Anordnung: Eine von einem Metallfaden central durchzogene Vakuumröhre ist (in einem Abstand von 1 mm von der Glaswand) von einer Spirale aus gezahntem Stahl- oder Aluminiumband umgeben. Der Röhrenfaden wird mit dem einen, die Spirale mit dem anderen Pole der Sekundärspule einer Induktionsrolle oder eines Transformators von bis zu 10000 Volt Spannung in Verbindung gesetzt. Während die Röhre sich mit bläulich weissem Licht erfüllt, wird durch die zwischen der gläsernen Röhrenwandung und den Zähnen der Spirale erfolgende dunkle Entladung reichlich Ozon gebildet. Um das letztere zu sammeln, schliesst man eine oder mehrere (dann nebeneinandergeschaltete) Röhren in ein grösseres Gefäss ein und leitet Luft durch dasselbe. Diese Röhren halten sehr hohe Spannungen, sogar solche von 80000 Volt, z. B. die der Tesla-Rollen, aus; unter diesen Umständen zeigen sie aber lebhafte Fluorescenz und erzeugen statt des Ozons hauptsächlich nitrose Verbindungen. Andréoli glaubt, dass eben solche nitrose Substanzen, nicht aber das Ozon, bei den durch Röntgenstrahlen bisweilen hervorgebrachten Hautaffektionen eine Rolle spielen.

Von den technischen Verwendungen des Ozons hat Fröhlich*) schon früher die wichtigsten ausführlich geschildert. So erwähnte er, dass die hervorragenden antiseptischen Eigenschaften des Ozons es z. B. zum Sterilisieren von Trinkwässern befähigen;

*) Bericht über die erste Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, 1894, S. 30.



weiter lässt es sich aber auch zum Konservieren von Nahrungsmitteln, zum Sterilisieren von Wein- und Bierfässern u. s. w. mit Vorteil benutzen. Fröhlich zeigte ferner auch, wie man es zur Verbesserung von verdorbener Luft, zum Altern von Holz, zur Herstellung von trocknenden Ölen, von Linoleum, zur Verbesserung des Geschmacks von Kaffee und Tabak, sowie zum Mildern und Altern von Weinen und Spirituosen verwenden kann. Bei Spirituosen zerstört es besonders die empyreumatischen Substanzen; nach Andréoli's Ansicht dürfen Weine nur mit ozonisiertem, reinem Sauerstoff behandelt werden, da die der ozonisierten Luft stets beigemengten nitrosen Gase, auch wenn ihre Menge noch so gering ist, die Qualität des Weines wieder verschlechtern. Die Bedingungen, welche bei der Ozonisation von Weinen und Spirituosen genau eingehalten werden müssen, sind für die einzelnen Sorten verschieden. Biere können durch Ozonisation haltbar und transportfähig gemacht werden. Versuche, Ozon zur Herstellung von Essig aus Weinmost nutzbar zu machen, sind im Gange.

Im Hinblick auf die Frage der Verwendung der Melassen als Futtermittel ist es besonders für Länder, welche wenig Cerealien produzieren, von Interesse, dass die Melasse durch Behandlung mit Ozon heller wird und ihren unangenehmen Beigeschmack und Geruch verliert; Versuche hierüber werden augenblicklich in grösserem Massstabe in Schweden angestellt.

Die stark oxydierenden Eigenschaften des Ozons haben auch in der Fabrikation gewisser Parfüms schon technische Verwendung gefunden, welche sie dadurch bedeutend verbilligt haben. Vielleicht werden sie sich auch noch in der Industrie der künstlichen Farbstoffe, besonders der Anilinfarben, mit Vorteil verwenden lassen.

Weiter lässt sich durch Oxydation von Fischölen mittels Ozon unter gewissen, genau einzuhaltenden Bedingungen ein Produkt darstellen, welches alle Eigenschaften des besten Dégras besitzt, aber bedeutend wohlfeiler ist. Wie schon Fröhlich bemerkte, ist das Ozon in grösserem Massstabe in der Technik bisher besonders zur Bleicherei von Leinen und Garn, von Wachs, sowie zur Entfärbung und Veredelung von gewöhnlicher Stärke in Anwendung gekommen. Seine Einführung verdankt es in allen diesen Fällen hauptsächlich seinem hervorragenden Entfärbungsvermögen. Wenn nun auch dieses letztere sehr gross ist, so lässt sich ein vollständiges Bleichen mit Ozon nicht, oder doch erst nur bei langdauernder Einwirkung erzielen. Ein Beispiel hierfür findet sich in der Zuckerindustrie: man kann nämlich gewisse Produkte derselben z. B. Melassen, Syrupe, Farinazucker, durch längere Behandlung Ozon völlig entfärben; das Verfahren beansprucht aber zuviel Ozon, wird also zu teuer, um praktisch anwendbar zu sein.

Dagegen unterstützt Ozon in ganz ausserordentlichem Masse die Wirkung anderer Bleichmittel, z. B. der Hypochlorite und der Sulfite, wenn es abwechselnd mit denselben zur Verwendung gelangt. Besonders wertvoll ist hierbei seine Eigenschaft, das aus den genannten Bleichmitteln von den zu bleichenden Materialien aufgenommene Chlor bezw. den Schwefel wieder völlig daraus zu entfernen.

Von der Anwendung der Elektrisierung von Luft zur Gewinnung von Nitraten verspricht sich Andréoli keinen Erfolg. Das Ozon hat auf diese Reaktion selbst keinen Einfluss, da bei der dunklen Entladung seine Bildung gleichzeitig mit der der nitrosen Verbindungen erfolgt, die relative Menge beider Produkte aber nur von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Wie oben erwähnt wurde, wird die Bildung der nitrierten Substanzen durch verhältnismässig langsames Durchströmen der Luft, besonders aber durch hohe Spannung und hohe Wechselzahl begünstigt. Für ihre Herstellung werden sich also hauptsächlich Tesla'sche Apparate eignen.

Nach einem kurzen Hinweise auf die steigende Verwendung des Ozons zu Heilzwecken, besonders gegen Brustkrankheiten, richtet Andréoli am Schlusse seines Vortrags einen warmen Appell an die Industriellen, mehr als bisher zu versuchen, die wertvollen Eigenschaften des Ozons für die Technik nutzbar zu machen. W.



METALLE.

Gewinnung von Zink und Alkaliverbindungen nach Dieffenbach. Engl. P. Nr. 25804 von 1896. Die elektrolytische Ausscheidung von Zink aus alkalischen Lösungen soll mit der gleichzeitigen Gewinnung von Potasche oder Soda aus Alkalisulfatlaugen verbunden werden.

Bekanntlich kann man bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen den Gehalt der im Kathodenraume entstehenden Lösung an freiem Alkalihydrat nicht wesentlich über 10 bis 12 % bringen, da von diesem Zeitpunkte ab der Strom fast keine nutzbringende Arbeit in Bezug auf die Bildung neuer Alkalihydratmengen mehr leistet. Elektrolysiert man nun eine im Kathodenraume *C* (Fig. 39 u. 40) sich befindende stark alkalische Zinklösung mit einer in dem Anodenraume befindlichen Alkalisulfatlösung bei Benutzung eines einfachen Diaphragmas, so wird sich der Alkaligehalt in beiden Räumen nur wenig ändern.

Die Verhältnisse ändern sich aber sehr wesentlich, wenn man die Anoden- und Kathodenzellen durch ein Doppeldiaphragma *DD* trennt und den zwischen den Diaphragmen abgegrenzten Mittelraum, wie den Anodenraum mit einer Alkalisulfatlösung beschickt.

Nun wird zwar wie bisher, in dem Kathodenraume während der Zinkfällung der Alkalinatrongehalt ziemlich konstant bleiben, so dass man diese Lösung durch Zufuhr von Zinkoxyd für die Elek-



trolyse stets wieder anreichern kann, aber in dem mittleren Raume sammelt sich freies Alkalihydrat an, während in dem Anodenraume freie Schwefelsäure entsteht. Letztere muss natürlich von Zeit zu Zeit neutralisiert werden. In dem Mittelraume lässt man den Alkaligehalt bis auf etwa 4 % sich anreichern. Zieht man dann die Lauge ab, so krystallisiert beim Erkalten derselben (während der Elektrolyse wurde sie auf 35 bis 40° gehalten) so viel Glaubersalz aus, dass der Alkaligehalt der

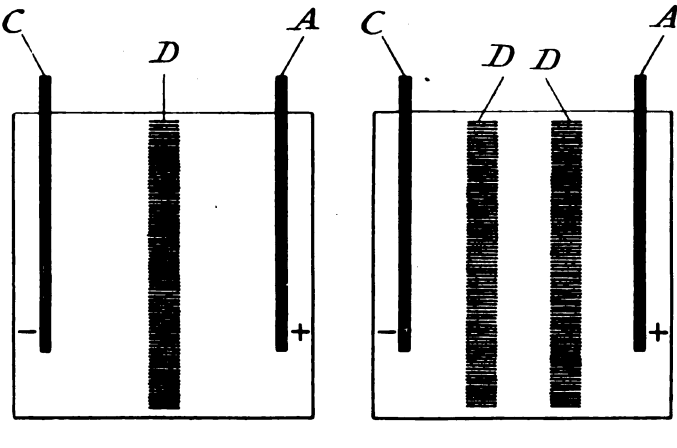


Fig. 39. Fig. 40.

Mutterlauge schon auf etwa 8 % angereichert wird. Durch weitere Konzentration und Krystallisationsprozesse gewinnt man dann ohne Schwierigkeit das Alkali.

In dem Mittelraume soll man auch Alkalichloridlösungen in gleicher Weise verarbeiten können.

Ein **krystallisiertes Strontiumamalgam** erhielten Güntz und Férée durch Elektrolyse einer konzentrierten Strontiumchloridlösung unter Benutzung von Quecksilber als Kathode. Die Stromdichte betrug 6 Ampère pro Quadratcentimeter Kathodenoberfläche. Beim Abpressen des überschüssigen Quecksilbers mit der Hand in einem Lederbeutel blieb ein krystallisiertes Amalgam von der Zusammensetzung $Hg_{14}Sr$ zurück. Die von Minguin bestimmten Krystalle desselben erinnerten an gewisse Granatkrystalle; sie bildeten Würfel, deren Kanten tangentiale, zum Rhombendodekaëder führende Abstumpfungen besassen. Wurde dieses Amalgam weiter einem Drucke von 200 kg pro Quadratcentimeter ausgesetzt, so ging es unter Verlust von Quecksilber in ein Amalgam von der Zusammensetzung $Hg_{14}Sr$ über. — (Soc. chim. de Paris, Sect. Nancy. 17. März 1897.) W.

Die Einwirkung hoher Temperaturen auf die Sulfide des Kupfers, Wismuts, Silbers, Zinns, Nickels und Kobalts. In Fortsetzung seiner Studien über das Verhalten der Sulfide bei hohen Temperaturen*) hat Mourlot die Sulfide des Kupfers, Wismuts, Silbeis, Zinns, Nickels und Kobalts im elektrischen Ofen erhitzt.

Cuprisulfid CuS geht unter dem Einfluss eines Stromes von 900 Ampère und 45 Volt schon in 3 Minuten völlig in Cuprosulfid Cu_2S über; wird das Erhitzen länger fortgesetzt, so verflüchtigt sich auch der Schwefel des Cuprosulfids unter Zurücklassung von metallischem Kupfer; das Auftreten eines niedriger geschwefelten Sulfids wurde dabei nicht beobachtet. Beim Erhitzen von Kupfersulfat unter den gleichen Bedingungen bleibt ebenfalls das reine Metall zurück. — Wenn Wismutsulfid mit einem Strome von 300 Ampère und 50 Volt erhitzt wird, ist schon in 10 Minuten aller Schwefel aus dem zurückbleibenden Metall verschwunden. — Silbersulfid verliert unter der Einwirkung eines Stromes von gleicher Stärke zwar den grössten Teil seines Schwefels; aber auch durch einen Strom von 900 Ampère und 50 Volt werden dem sich dabei verflüchtigenden Metalle die letzten Spuren Schwefel noch nicht völlig entzogen. — Zinnmonosulfid verflüchtigt sich unter der Einwirkung eines Stromes von 900 Ampère und 50 Volt ohne Zersetzung, ist also auch gegen sehr hohe Temperaturen beständig; womit es sich an die Sulfide des Zinks, Cadmiums und Aluminiums anreiht. — Nickelsulfid NiS geht in der Hitze eines Stromes von 45 Ampère und 35 Volt in das Sulfür Ni_2S über, welches man durch Erhitzen eines Gemenges des Sulfats mit Kohle durch einen Strom von 35 Ampère und 35 Volt erhält, ohne dass länger andauerndes Erhitzen zu einem anderen Produkte führt. Unterwirft man aber das Sulfür der Einwirkung eines stärkeren Stromes, etwa von 900 Ampère und 50 Volt, so giebt es allmählich seinen Schwefel mit Ausnahme geringer, äusserst fest haftender Spuren ab, das zurückbleibende Metall nimmt dagegen Kohlenstoff auf. Das gleiche Verhalten zeigt Kobaltsulfid CoS, welches bei Erhitzen von Kobaltsulfat mit Kohle mittels eines Stromes von 45 Ampère und 35 Volt stets ohne Rücksicht auf die Erhitzungsdauer erhalten wird; es giebt nämlich unter der Einwirkung eines Stromes von 900 Ampère und 50 Volt unter Aufnahme von Kohlenstoff seinen Schwefel bis auf einen sehr geringen, aber sehr fest haftenden Rest ab. — (Compt. rend. 1897, **124**, I, 768.) W.



ANORGANISCHE CHEMIE.

Die Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Funken und Lichtbogen. F. v. Lepel, Berl. Ber. **30**, 1027—30 (1897). Verf. hat die Bedingungen festzustellen gesucht, unter denen bei Funkenentladung eines Induktoriums in der feuchten Luft eines abgegrenzten Raumes die grösste Ausbeute an Salpetersäure und anderen Stickstoffoxyden

*) Diese Zeitschr. III, 153.



zu erreichen ist. — In einer senkrechten Glasröhre von ca. 2—3 Liter Inhalt befinden sich in einer kugelartigen Erweiterung des unteren Endes die Elektroden übereinander, unten die tellerförmige Kathode, oben die spitzenförmige Anode. Ein schwacher Luftstrom durchstreicht den Raum, der durch einen Zerstäuber feucht gehalten wird. Die Feuchtigkeit kondensiert sich an den Wänden und Elektroden und tropft unten säurehaltig ab. — Die Ausbeute steigt mit der Grösse des Gefässes. Einfluss der Länge des Funkens erreicht ein Maximum bei etwa 14 mm, eine recht kräftige Aureole ist wesentlich, also nicht zu grosse Funkenlänge bei starkem Primärstrom. Da die Aureole das gebildete Stickstoffoxyd wieder zerstört, so muss es entweder immer hinweggeführt werden, oder die Funken müssen nur kurze Zeit einwirken. Die Menge des zugeführten Sauerstoffs muss möglichst gross sein; Sauerstoffüberträger als Zerstäubungsflüssigkeit wirken günstig. Ozonierte Luft dagegen ist wenig günstig. Als Kathoden haben sich Teller aus Retortenkohle oder Zinn, als Anoden Kupfer am besten bewährt.

H. D.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Über **die Darstellung von Eisencarbid durch direkte Vereinigung des Metalles mit Kohlenstoff** berichtete H. Moissan. Schmilzt man Eisen, sowohl schwedisches als auch chemisch reines, in Gegenwart von reiner Kohle im elektrischen Ofen, so wird das geschmolzene Metall mit steigender Temperatur durch Aufnahme von Kohlenstoff immer zähflüssiger, sodass es sich bei einer dem Schmelzpunkte des Titans naheliegenden Temperatur sogar nicht mehr giessen lässt. Erniedrigt man nun die Temperatur, so kehrt die frühere Leichtflüssigkeit wieder. Bei weiterer langsamer Abkühlung erstarrt die Schmelze bei ca. 1150° zu einer grauen Masse, die wie das Hochofeneisen viel krystallisierten Graphit, aber fast gar keinen gebundenen Kohlenstoff enthält. Giesst man das geschmolzene Metall bei 1300° bis 1400° in eine Giessform, so enthält es nach dem Abkühlen eine etwas grössere Menge von gebundenem Kohlenstoff: es ist weisses Roheisen. Kühlt man aber die bei 3000° mit Kohlenstoff gesättigte Schmelze plötzlich durch kaltes Wasser ab, so erhält man ein Produkt, welches bis zu 5,25 % gebundenen Kohlenstoff enthält, und zum grössten Teil aus dem wohlcharakterisierten, krystallinischen Eisencarbid von der Formel Fe_3C besteht, welches auch im Stahl, dessen Schmelzpunkt ja auch sehr hoch liegt, in beträchtlicher Menge vorkommt. Dieses Carbid bildet sich stets, wenn Eisen bei sehr hohen Temperaturen mit Kohlenstoff zusammen kommt; es zersetzt sich aber wieder progressiv beim langsamen Abkühlen. Es kann also, ebenso wie man es für Silberoxyd und für Ozon nachgewiesen hat, bei Temperaturen existenzfähig sein, die weit über seinem gewöhnlichen Zersetzungspunkte liegen. Um es in reinem Zustande zu erhalten, ist die vollständige Sättigung der Schmelze und die Bildung von Graphit zu vermeiden. Zweckmässig erhitzt man 500 gr schwedisches Eisen in einem Kohlentiegel 3 Minuten lang im Ofen mittels eines Stromes von 900 Ampère und 600 Volt, nimmt dann den Tiegel aus dem Ofen und taucht ihn in kaltes Wasser, was sich ohne Gefahr bewerkstelligen lässt.

Die erhaltene sehr harte, krystallinische Masse wird zunächst vom überschüssigen Eisen befreit, indem man sie 24 Stunden lang als Anode in 7prozentiger Salzsäure einer Kohlenstoffkathode gegenüberstellt, oder sie einige Wochen lang unter Luftabschluss in verdünnten (normalen) Säuren belässt, oder aber, wenn es auf grössere Verluste an Carbid nicht ankommt, sie vorsichtig mit warmen, konzentrierteren Säuren oder mit Jodwasser behandelt. Das zurückbleibende Carbid enthält noch freien Kohlenstoff und in Äther unlösliche Kohlenwasserstoffe, zu deren Entfernung man es zwei Stunden in möglichst wasserfreier, rauchender Salpetersäure, der eventuell etwas Kaliumchlorat zugesetzt wird, oder in 10prozentiger wässeriger Chromsäurelösung bei 35° belässt. Es wird dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Es wird so als glänzendweisse voluminöse Krystalle von der Zusammensetzung Fe_3C und der Dichte 7,07 (bei 16°) erhalten. Das Carbid wird von feuchter, kohlensäurehaltiger Luft rasch zersetzt; im Sauerstoffstrom verbrennt es beim Erwärmen; in feingepulvertem Zustande entzündet es sich auch an der Luft schon unter 150°. Von Chlor und Brom wird es schon bei 100°, von Schwefel bei ca. 500° unter Feuererscheinung, von trocknem Chlorwasserstoff bei ca. 600°, von Jod erst bei Rotglut angegriffen. Rauchende Salpetersäure ist in der Kälte ohne Einwirkung auf die Substanz, auch in Berührung mit Platin. Durch Zufügen von etwas Wasser wird die Zersetzung eingeleitet, da verdünnte Säuren das Carbid, wenn auch nicht so rasch wie Eisen, angreifen. Gegen reines Wasser ist es dagegen ebenso wie gegen gesättigte Lösungen von Natrium- und Magnesiumchlorid, auch bei 150° indifferent. (Compt. rend. 1897, **124**, I, 716.)

W.

Ein **Verfahren** und mehrere **Apparate zur Reduktion von Metallen** aus ihren Erzen, zur **Gewinnung von Carbiden, Cyaniden, Nitriden** u. s. w. wird von Maxim in dem weitschweifigen Style englischer Patentschriften (Engl. P. Nr. 1905 von 1896) erklärt, ohne dass es ihm gelingt, dem Leser die Überzeugung von der Brauchbarkeit seiner Erfindung beizubringen.



ANALYSE.

Über eine einfache Methode zur quantitativen Analyse mit Hilfe des Telephons. Hugo Erdmann. Berl. Ber. **30**, 1175—1182 (1897). Die Thatsache, dass die Leitfähigkeiten äquivalenter Lösungen von Alkalisalzen nicht sehr verschieden sind, und dass infolgedessen die Leitfähigkeiten von Lösungen mit gleichem Prozentgehalt annähernd umgekehrt dem Molekulargewicht proportional sind, führt auf eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Alkalisalzgemischen durch Leitfähigkeitsbestimmungen. In die Zweige einer Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom und Telephon, deren andere beiden Zweige durch einen gut kalibrierten Messdraht gebildet werden, kommen zwei in demselben Wasserbad (15°) stehende Widerstandsgefässe. Will man z. B. ein Gemisch von Chlorkalium und Jodkalium bestimmen, so füllt man zunächst beide mit in bez. auf Prozentgehalt bekannter Chlorkaliumlösung, ermittelt das Verhältnis der Widerstände, füllt darauf das eine Gefäss mit Jodkalium vom selben Gehalt, bestimmt wiederum das Verhältnis, und schliesslich dasselbe nach Füllung des einen Gefässes mit einer gleichprozentigen Lösung des zu untersuchenden Salzes. Da die Abnahme resp. Zunahme des Verhältnisses der Wiederstände proportional dem Prozentgehalt ist, kann man letzteren leicht berechnen. — Die Tabellen einiger Beleg-Analysen mit bekannten Mischungen von KCl neben KBr, KCl neben KJ, K_2SO_4 neben Rb_2SO_4 und KBr neben KJ zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung (bis 0,5 % Fehler). Jedoch zeigen die Zahlen $KCl : KBr = 99 : 1$ sowie $KCl : KJ = 99,5 : 0,5$, 50 resp. 22 % Fehler, und zwar sind die gefundenen Zahlen zu klein. Zwischen diesen Zusammensetzungen, und der Zusammensetzung 1 : 1 sind keine Bestimmungen gemacht, so dass man nicht sehen kann, ob der Fehler ein zufälliger ist, oder ob bei Mischungen, in denen das Salz mit kleinerem Molekulargewicht sehr überwiegt, überhaupt die Methode ungenau ist. Die Vermeidung von Korrekturen wegen Temperatur etc. durch Anwendung eines wässerigen Vergleichswiderstandes anstatt eines solchen von Metall ist von Ostwald vorgeschlagen (vgl. auch Köthner, Telephonanalyse, diese Ztschr. III. 107. Ref.) H. D.

Elektrolytischer Nachweis von Blei im Harn. G. Weinhart. Pharm. Central. H. **37**, 759—760 (1896). Da der direkte Nachweis wegen Nebenreaktionen durch die organischen Substanzen Schwierigkeiten macht, schlägt Verf. vor, den Harn mit Salpetersäure einzudampfen; der Rückstand wird mit Salpetersäure angesäuert, in Wasser gelöst und bei 50° mit 1,5—2 Volt elektrolisiert, und das Blei als Bleisuperoxyd gewogen. H. D.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Brüderstrasse 34, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Die Geschäftsstelle bittet Reklamationen über nicht zugestellte Hefte der Zeitschrift möglichst bald einzusenden; es ist nicht möglich Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen erst nach einigen Monaten oder erst nach Jahresfrist angezeigt wird.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 591. Lindgens, A., jun., Mülheim a. R.
„ 592. Moissan, Henri, Professor, Membre de l'Institut, Paris, École Supérieure de Pharmacie.
Nr. 593. Hess, Joh., Nürnberg, Aufsessplatz 8.
„ 594. Heller, Dr. Hans, Akkumulatorenfabrik Hagen i.W.
„ 595. Fraass, Dr. Bernhard, Elektrochemiker, Nürnberg, Ziegelgasse 2/3.
„ 596. Erggelet, Rudolf Freiherr von, Student d. Elektrochemie, Darmstadt, Hotel Britannia.
„ 597. Aschermann, H., Dr. phil., Cassel, Terrasse 5.

Adressenänderungen.

Nr. 485. Reuter, jetzt: Fabrikdirektor, New York City, 150 E, 65th str.
„ 317. Müller, jetzt: Aachen-Burtscheid, Carlsstrasse 18.

Ausgetreten.

Nr. 314. Wolff. Nr. 555. Schweitzer.

Berichtigungen zum Mitgliederverzeichnis.

Seite 5. 374. Fischer, lies Internationalen statt Allgemeinen.
Seite 6. 556. Frank, lies Adolf statt Rudolf.
359. Frölich, lies Julius statt Josef.
536. lies Gauhe statt Ganhe.
Seite 8. Kaesebier R., lies 247 statt 249.
Seite 13. Oettingen, lies 354 statt 954.
Peters, lies 553 statt 552.
Pick, lies 552 statt 553.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Duisburg** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 5. 5. September 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ELEKTRICITÄT DIREKT AUS KOHLE.

Einige Referate aus der Litteratur der letzten Jahrzehnte.



Nachdem auf der letzten Versammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft die Debatte über die Frage „Elektricität direkt aus Kohle“ wieder angeregt worden ist, werden die folgenden Notizen über einige zum Teil gar nicht, zum Teil nur flüchtig in den uns zugänglicheren Litteraturquellen*) erwähnte, während der letzten Jahrzehnte in Vorschlag gebrachte Apparate und Verfahren heute erhöhtes Interesse haben.

Zu Anfang dieses Jahres, um mit dem Neuesten zu beginnen, führte Willard E. Case gelegentlich eines Vortrages vor der New Yorker Electrical Society über Elektricitätserzeugung auf „kaltem Wege“ einige der bekannteren und weniger bekannten Kohleelemente vor, welche insofern allerdings nicht in den Rahmen seines Vortrages passten, als sie mit geschmolzenen, also nichts weniger als kalten Elektrolyten arbeiteten.

Das erste der von ihm eingehender gewürdigten Elemente war das von Bradley aus dem Jahre 1888. Es bestand aus einem etwa 65 mm weiten und 150 mm tiefen eisernen Behälter, der mittels einer Gasflamme auf beginnende Rotglut erhitzt wurde. Als Elektrolyt diente eine aus Ätznatron unter Zusatz von Mangandioxyd erhaltene Schmelze, in welcher sich beim Einleiten von Luft bekanntlich Natriummanganat bildet. Tauchte man in diese Zelle einen Kohlepol ein, so wurde ein Strom von etwa 1 Volt und 3 Ampère erhalten (bei welchem äusseren Widerstande, ist nicht gesagt).

Der Vortragende ging dann zu dem Element von Jacques über, das unseren Lesern ja aus mehreren Referaten und besonders aus der interessanten Arbeit von Liebenow und Strasser (s. Bd. III, S. 353) bekannt ist. Vielleicht ist es nicht überflüssig, unsere Mitteilungen über dieses Element noch durch einige Abbildungen zu ergänzen, welche wir dem Originalberichte von Jacques an Harpers Magazine (Dezember 1896) entnehmen. Fig. 41 bis 43 zeigen das auseinander genommene Element in etwa 0,09 natürlicher Grösse: ein eisernes Schmelzgefäss (Fig. 41), ein etwa 500 mm langer und 80 mm dicker Kohlestab (Fig. 42) und die Lufteinblasevorrichtung, Fig. 43, ein Eisenrohr mit einer unten angebrachten Hohlplatte, die mit seitlichen Lochungen versehen ist, bilden mit dem bekannten Elektrolyten die wesent-

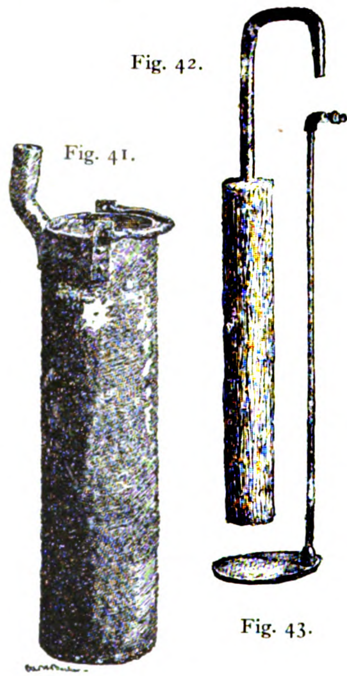
*) Auch in der kürzlich erschienenen Litteraturzusammenstellung von Etienne de Fodor über Elektricität direkt aus Kohle sind, ausgenommen das Mond-Langer-Element, die übrigen der in Nachstehendem gesammelten Vorschläge ganz unberücksichtigt geblieben.

lichen Teile des Elementes. Jedes Element dieser Grösse soll einen Strom von 1 Volt und 150 Ampère (!) liefern.

Figur 44 zeigt einen mit 6 hintereinandergeschalteten Elementen versehenen Ofen, dessen Batterie einen Motor treibt.

Auf die Wiedergabe der übrigen von Jacques ausgeführten Abbildungen: ein schornsteinloses Gebäude als Elektricitätszentrale und einen mit Jacques Elementen ausgerüsteten Zukunfts-Ozeandampfer, dürfen wir wohl verzichten.

Um dann wieder zu dem Vortrage zurückzukehren, sei zunächst die Mitteilung hervorgehoben,



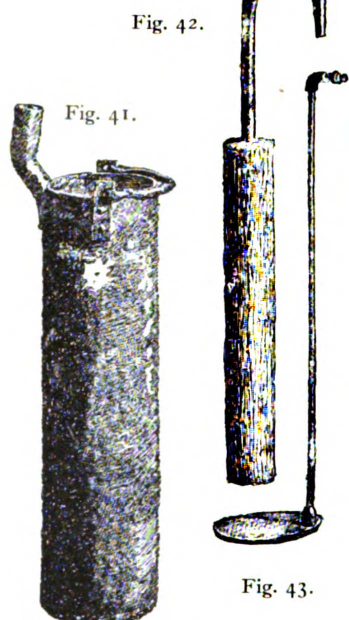


Fig. 42.

Fig. 41.

Fig. 43.

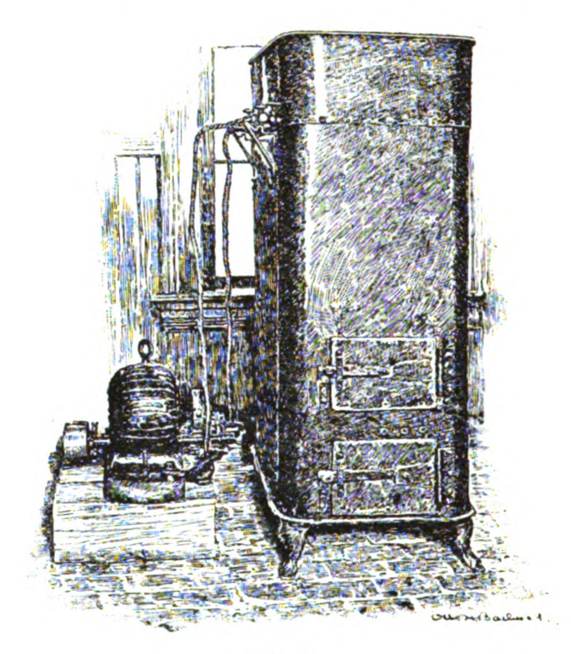


Fig. 44.

dass Bradley schon vor mehreren Jahren bei Benutzung eines Nickeltiegels an Stelle des Jacquesschen Eisentiegels unter sonst gleichen Bedingungen eine elektromotorische Kraft von 1,16 Volt erhalten haben will.

Ergänzend müssen wir dann noch einschalten, dass es dem unermüdlichen Gegner aller das Kohle-Elektricitätsproblem bearbeitenden Elektrochemiker, Herrn Reed, gelungen ist, eine alte englische Patentschrift aufzustöbern, welche unter Nr. 1027 vom 26. Februar 1883 eine von Adolph Archereau erfundene, mit Jacques' Verfahren vollständig identische Methode der Elektricitätserzeugung beschreibt; sie lautet, wie folgt:

„Ich erhitze auf feurigen Fluss Ätzkali oder Ätznatron, oder eine Mischung beider, oder auch die Carbonate dieser und ähnlicher Basen. Nachdem diese Oxyde oder Salze in ein Kupfergefäss eingetragen sind, welches nur wenig von ihnen angegriffen wird, tauche ich in die Schmelze den zu oxydierenden Kohlenstoff, um so Elektricität zu erzeugen. Die Kupferbehälter sind aussen durch eine Hülle aus Schmiede- oder Gusseisen gegen die Oxydation durch die Luft geschützt. Es muss dafür gesorgt werden, dass der Kohlenstoff isoliert von dem Kupfergefässe eingeführt wird, denn jener soll das Zink der üblichen Elemente ersetzen, während das Kupfer die andere Elektrode bildet. Aber während Brennstoff in der gewöhnlichen Weise in einer Feuerung verbrannt wird, um die oben erwähnten Oxyde und Salze auf Rotglut zu erhalten, so bewirkt die Wärme eine Dissociation der letzteren in der Weise, dass der in die auf Rotglut erhitzte Schmelze eintauchende Kohlenstoff Kalium, Natrium und Kohlenoxyd in Freiheit setzt, welch letzeres bei der Berührung mit Luft an der Oberfläche der Schmelze, oder auch innerhalb der letzteren, wenn Luft eingepresst wird, verbrennt. Solche Luft wirkt auch vermöge ihres Sauerstoffgehaltes auf die eingetauchten wie auf die nicht eintauchende Kohlenfläche ein, indem einmal Elektricität, dann aber auch für die Durchführung der Reaktion erforderliche Wärme erzeugt wird. Auf diese Weise werden Kali, Natron oder selbst die Carbonate regeneriert, um stets den Sauerstoff für den Kohlepol zu liefern (!),

der das elektropositive Element der Zelle bildet, in der eine unbeschränkte Menge Kohlenstoff verbrannt werden kann; denn die metallischen Elemente Kalium und Natrium können stets aus der Luft den Sauerstoff wieder aufnehmen, den sie an die nach Bedarf zu erneuernde Kohleelektrode abgeben."

Archereau hat es zwar nicht so gut verstanden, wie Jacques, Zukunftsfabriken und Zukunftsdampfer für belletristische Journale zu skizzieren, wohl aber hat er verstanden, das vielbesprochene Jacques-Element **vor 14 Jahren** schon leidlich genau zu beschreiben! Vielleicht nimmt auch das deutsche Patentamt Notiz von dieser Thatsache?

Von dem Jacques-Elemente geht Case dann auf ein von ihm im Jahre 1887 bekannt gemachtes, wirklich kaltes Element über, in welchem Kohle als Lösungselektrode fungiert. Der andere Pol ist Platin. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure. Die Kohleelektrode (Stab in grobes Pulver eingepackt) steht in einer porösen Thonzelle. Auf Zusatz von Kaliumchlorat (!) entsteht eine elektromotorische Kraft von 1,3 Volt bei 0,4 Ampère.

Case hebt hervor, dass in diesem Elemente thatsächlich bei gewöhnlicher Temperatur der Kohlenstoff oxydiert würde, und betont dann die Wichtigkeit der Auffindung guter Sauerstoffüberträger. Als Beispiel eines solchen erwähnt er das Hämoglobin, den Sauerstoffüberträger im menschlichen Körper. Jedes Gramm desselben absorbiert 1,34 cc Sauerstoff mit grösster Geschwindigkeit. Bei der Berührung mit reduzierenden Substanzen wird eine mit Sauerstoff gesättigte Lösung ebenso schnell wieder reduziert; selbst Kohlenstoff wirkt stark reduzierend und giebt mit der Lösung eine elektromotorische Kraft.

Mit diesen Andeutungen schliesst dann der Vortrag!

Welche Gründe gegen die Verwendung von Kohle in fester Form sprechen, ist in dieser Zeitschrift schon mehrfach erörtert worden. Auch jetzt noch müssen wir an dem Grundsatze festhalten, dass in einem brauchbaren Kohleelemente die Kohle in ihrem Naturzustande, also beladen mit allen Aschenbestandteilen, als Anode ausgeschlossen ist. Wenn wir dann ferner berücksichtigen, dass die Herstellung aschenfreier, als Lösungselektroden für galvanische Elemente bestimmter Kohlenstoffkörper mit gewiss nicht zu unterschätzenden Kosten verbunden ist, so kommen wir immer auf den schon seit Grove wieder und wieder aufgetauchten Gedanken der Konstruktion von Gaselementen zurück, in denen die bekannten Vergasungsprodukte unserer natürlichen Brennstoffe als wirksame Anodensubstanzen zu dienen haben. Aus dem gänzlichen Fehlen von Referaten über einige zum Teil recht wohl durchdachte Vorschläge dieser Art, sowie aus den mageren Berichten über andere gewiss beachtenswerte Arbeiten zu schliessen, scheint das Interesse für diesen hochwichtigen Gegenstand bis vor kurzem fast eingeschlafen gewesen zu sein. Indem wir schrittweise in den weniger allgemein zugänglichen Litteraturquellen rückwärts gehen, wird uns die Batterie von Mond und Langer auffallen, welche zwar in zahlreichen Referaten in der deutschen elektrochemischen Litteratur Beachtung gefunden hat, die aber als für technische Zwecke wohl durchgearbeiteter Apparat verdient, in allen ihren ursprünglichen Einzelheiten bekannt zu werden. Wir geben daher die Mitteilungen Ludwig Mond's und Carl Langer's an die Royal Society in London vom 13. Juni 1889 ihrem Hauptinhalte nach in wörtlicher Übersetzung wieder. Nach einer kurzen Litteraturzusammenstellung und besonderem Hinweise auf die Grove'sche Entdeckung fahren die Autoren fort, wie folgt:

„Grove behauptet, dass er seine Gasbatterie nie für ein praktisches Mittel zur Erzeugung elektrischer Energie gehalten hat, aber trotzdem deutet er auf das Klarste an, in welcher Richtung Verbesserungen dieser Elemente versucht werden müssen, und zwar besonders durch möglichste Vergrösserung der Kontaktflächen zwischen den Gasen, den Absorptionsmitteln und dem Elektrolyten.

Seit mehreren Jahren nun haben wir über Gasbatterien Untersuchungen angestellt, welche Grove's Ansichten vollständig bestätigen, gleichzeitig aber auch zeigen, dass er, gleich späteren Forschern einen wichtigen Punkt übersehen hat, nämlich die Notwendigkeit der Aufrechterhaltung der das Gas verdichtenden Kraft des Absorptionsmittels. Wir mussten feststellen, dass das für Gaselemente am besten geeignete Absorptionsmittel, das Platinschwarz, die Fähigkeit, Gase zu verdichten, fast vollständig einbüsst, sobald es nass wird, dass es daher für unsere Zwecke von Wichtigkeit ist, das Platinschwarz annähernd trocken zu erhalten. Alle Versuche, diese Bedingung bei Benutzung flüssiger Elektrolyte zu erfüllen, scheiterten, bis wir den letzteren in eine gewissermassen feste Form dadurch brachten, dass wir wie bei den Trockenelementen die Flüssigkeit von

einem porösen nicht leitenden Materiale aufsaugen liessen, und dann zu folgender, durch grosse Kontaktflächen sich auszeichnender Konstruktion kamen:

Ein Diaphragma aus aus porösem, nicht leitendem Materiale, wie Gyps, Steinzeug, Asbest, Pappe und dergleichen, wird mit verdünnter Schwefelsäure oder einem anderen Elektrolyten imprägniert und auf beiden Seiten zuerst mit einem dünnen durchlochten Platin- oder Goldblatte, dann mit Platinschwarz belegt. Das als Leiter dienende Platin- oder Goldblatt (Platinschwarz ist ein sehr schlechter Leiter) wird an verschiedenen nicht zu weit von einander entfernten Stellen mit Streifen aus Blei oder anderen guten Leitern in Verbindung gebracht, um den inneren Widerstand des Elementes auf ein Minimum zu reduzieren. An Stelle des Blattplatins oder Blattgoldes kann auch feines Drahtgewebe aus denselben Metallen oder aus Kohlenstoff Verwendung finden.

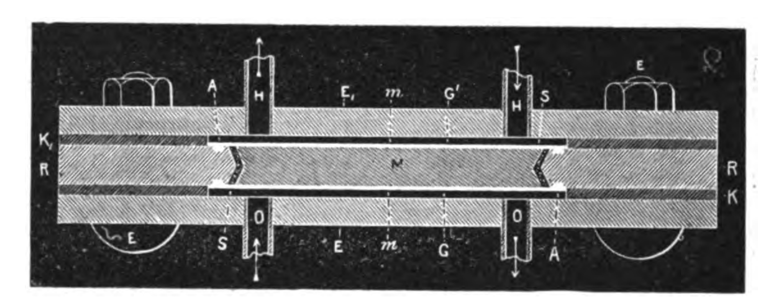


Fig. 45.

Die so vorbereiteten Diaphragmen werden mit geeigneten Zwischenlagen nicht leitender Rahmen so auf oder neben einander gelegt, dass Kammern entstehen, durch welche man Gase leiten kann, von denen das oxydierbare Gas die eine, das Oxydationsmittel die andere Seite zu bestreichen hat.

Von den folgenden Ausführungsformen ist die in Figur 45 dargestellte für Laboratoriumsarbeiten bestimmt. Die mit Schwelsäure imprägnierte Steinplatte *M* ist in den Ebonitrahmen *R* eingekittet. In den letzteren ist ein Kupferdraht *A* eingelegt, welcher mit dem Platinblechbelage der Platte *M* in Berührung ist, da das auf der Fläche von *M* mit zahlreichen Lochungen (1500 per qcm) versehene Platinblatt bis auf die Ebonitplatte vorspringt. Zum Schutze des Kupferdrahtes gegen lokale Wirkungen wird das Platinblatt da, wo es mit dem Kupferdrahte in Berührung kommt, mit Paraffin bedeckt. Da, wo das Platinblatt mit der Steinzeugplatte in Berührung ist, wird es mittels einer Bürste mit einem dünnen Überzuge von Platinschwarz versehen. Letzteres dringt durch die Poren des Platinblattes und kommt so mit dem Elektrolyten in Berührung.

Der Rahmen *R* wird durch Schraubenbolzen zwischen die Ebenholzplatten *E*, *E'*, gleichzeitig mit den beiden Gummirahmen *K*, *K'* eingeklemmt, so dass dadurch zwei gasdichte, mit Rohrleitungen *O*, *O'* und *H*, *H'* versehene Kammern *G*, *G'* entstehen.

Die andere Konstruktion, Fig. 46 bis 48, setzt sich aus einer Anzahl von Elementen zusammen, von denen jedes aus zwei Hartbleirahmen *R* mit den Ableitungsstreifen *A* und den mit Löchern *O* und *H* versehenen vorspringenden Laschen *F* besteht. Diese Rahmen werden mit einer aus Guttapercha, Bienenwachs, Harz und Paraffin bestehenden Isolierschicht überzogen. Zwischen zwei derartigen Rahmen ziehen wir ein dünnes Diaphragma *S* ein, das durch Überziehen eines Stückes Zeug mit Gyps hergestellt ist. Der Rand der Diaphragmen wird mit der eben beschriebenen Mischung wasserundurchlässig gemacht, worauf man die durch die Leitungsstreifen *A* freigelassenen Räume mit einem Gyps-Schwefelsäure-Brei vollends ausfüllt, bis man eine ebene Platte erhalten hat. Diese wird endlich in der bereits beschriebenen Weise mit Blattplatin und Platinschwarz überzogen. Eine Anzahl dieser Elemente setzt man mit dazwischen gelegten Rahmen *K* aus nicht leitendem Material so zusammen, dass wieder, wie bei der ersten Konstruktion Gaskammern G_1, G_2, G_3 entstehen, die durch Gummiringe *Q* untereinander verbunden werden. Die Endkammern werden durch Isolierrahmen und die Zinkplatten Z_1, und Z_2 gebildet. Das Ganze wird nun, ausgenommen die Zinkplattenseiten, mit einer Mischung aus Bienenwachs und Harz überzogen, damit ein vollständig gasdichter Block entsteht. Den zwischen den Zinkplatten verbleibenden Raum *V* endlich füllt man mit Gyps auf und umhüllt den so abgeebneten Block mit vier weiteren Zinkplatten Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, die untereinander verlötet werden.

Wir fanden, dass die elektromotorischen Kräfte so hergestellter Batterien sehr schwankten, je nachdem das Platinschwarz in der einen oder anderen Weise dargestellt war. Die besten und gleichmässigsten Resultate erhielten wir mit Platinschwarz



folgenden Ursprungs: Eine siedende Lösung von $PtCl_4$ wurde mit Na_2CO_3 neutralisiert und dann mit Natriumformiat versetzt. Bei offenem Stromkreise erhielten wir dann eine elektromotorische Kraft von 0,97 Volt. Der innere Widerstand des Elementes hängt von der Dicke der Diaphragmen, ihrer Oberfläche und der Menge des aufgesaugten Elektrolyten ab. Gypsplatten von 8 mm Dicke und einer Oberfläche von 350 qcm besassen einen inneren Widerstand von 0,02 Ohm.

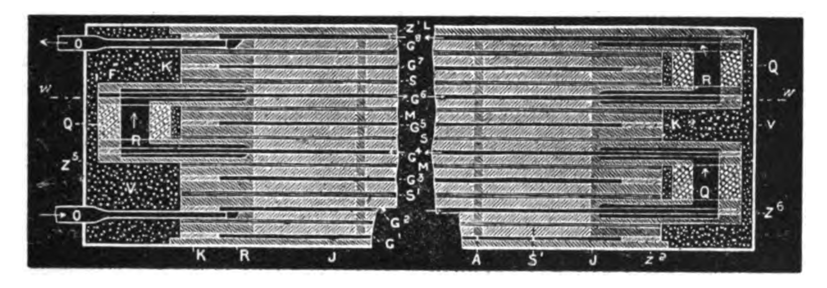


Fig. 46.

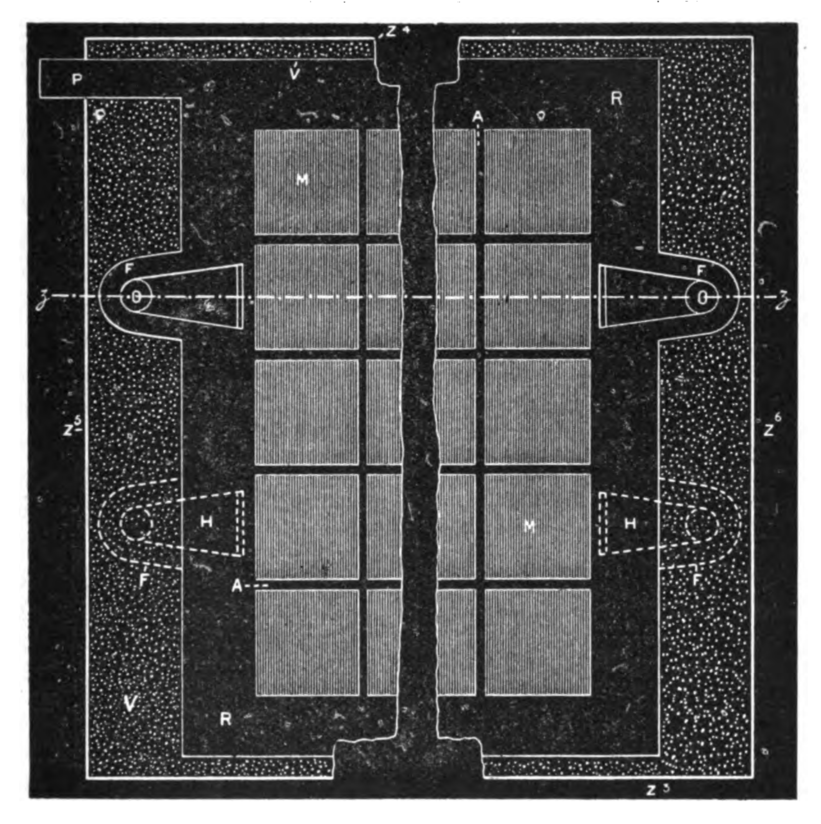


Fig. 47.

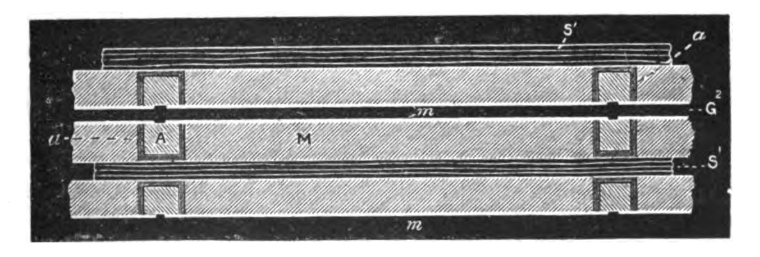


Fig. 48.

Die Stromstärke, welche man diesem Elemente entnehmen kann, ist natürlich von dem äusseren Widerstande abhängig. So konnten wir Ströme von 8 Ampère erhalten, unter welchen Bedingungen die elektromotorische Kraft wesentlich schneller sinkt, wie diejenige anderer konstanter Elemente.

Für praktische Zwecke empfahlen sich Anordnungen, bei denen z. B. ein Element mit 700 qcm wirksamer Elektrodenfläche, 0,35 gr Blattplatin und 1 gr Platinschwarz einen Strom von 0,73 Volt und 2 bis 2,5 Ampère lieferte. Unter diesen Bedingungen wurden also 50 % Nutzleistung aus der dem absorbierten Wasserstoffe entsprechenden Energie erhalten.

Gleichzeitig mit diesem Probleme führte Mond z. Z. Versuche in grossem Massstabe durch, bei der Herstellung von Generatorgasen, die er dann in diesen Elementen zu verwerten gedachte, Theer und Ammoniak zu gewinnen. Diese Anlagen sind unseres Wissens erfolgreich in Betrieb genommen. Das Gaselement hat aber trotz seiner gewiss günstigen Resultate noch keine grössere Verwendung gefunden. Für technische Zwecke ist der Bau des ganzen Elementkörpers noch zu zart und kostspielig, während die Schwankungen in der Absorptionskraft des Platins bei den unvermeidlichen Veränderungen in der Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Diaphragmen eine zu grosse Unsicherheit in den zu erwartenden Resultaten mit sich brachten. In seinen anfänglichen Leistungen steht das Mond-Langer-Element bisher unerreicht da. Machen sich aber erst Störungen geltend, so ist der teure Apparat nur sehr schwer wieder in Stand zu setzen und in Ordnung zu erhalten.

Kurz vor den Mond'schen Veröffentlichungen wurde in die Patentlisten verschiedener Länder eine beachtenswerte Gasbatterie-Konstruktion von Paul Scharf eingetragen (D. R.-P. Nr. 48466 vom 16. August 1888), in welcher alle gas- und dampfförmigen Körper zu verwenden seien, die je zu zweien durch ihre Reaktion einen elektrischen Strom geben. Diese unter den Kategorieen a) und b) gleich aufzuführenden Gase können entweder als solche in den Apparat eingeführt werden, oder es kann an Stelle des einen Gases eine Flüssigkeit treten. Als Gase werden genannt:

a) Wasserstoff, Wassergas, Leuchtgas oder Kohlenwasserstoffe irgend welcher Art, oder Gemische dieser oder ähnlicher Gase, welche gleich den genannten mit den Gasen der Kategorie b) zu reagieren im Stande sind.

b) Sauerstoff, Luft, Chlor, Fluor oder ähnliche Gase.

Für den Fall, dass ein Gas und eine Flüssigkeit verwendet werden, kann die Flüssigkeit ebensogut das Gas der Kategorie a), wie das der Kategorie b) vertreten, wenn sie chemisch im Sinne des einen oder anderen Gases wirksam ist.

Die ausserhalb der Batterie erzeugten Gase sollen von Sammelbehältern aus unter Druck, nötigenfalls in verflüssigtem Zustande den Zellen zugeführt werden.

Fig. 49 der beistehenden Abbildungen zeigt die Batterie im Längsschnitt, Figur 50 in Vorderansicht, während Figur 51 Schnitt und Ansicht einer einzelnen Elektrode mit ihren Kontakten darstellt:

Der Apparat besteht aus einem aus Metall hergestellten Behälter A, dessen Form beliebig sein kann; ihm ist hier beispielsweise und als best geeignet eine cylindrische Form gegeben. Behälter A ist mit Boden und Deckel A^1 A^1 versehen, mittelst deren er durch Schrauben oder auf andere bekannte und beliebige Weise hermetisch verschlossen werden kann. In diesem Behälter A befinden sich die Zellen, welche von je zwei Elektroden c hergestellt werden, indem die letzteren einen Zwischenraum bilden. Zu den Elektroden wird poröse Kohle in Platten oder beliebiger anderer Form, hier z. B. dem Behälter A entsprechend, in Scheibenform benutzt. Jede der Elektroden c ist von einem Metallring d umschlossen, welcher, wie in Fig. 51 der Zeichnung gezeigt, an einer Stelle zu dem später zu beschreibenden Zwecke mit einem Vorsprung d^1 versehen ist.

Der Metallring d dient ausschliesslich zur Herstellung eines guten Kontaktes für die Ableitung der Elektricität in die beiden Poldrähte und kann daher auch durch ein beliebig anders geformtes Stück leitenden Materials, welches mit der Kohle verbunden wird, ersetzt werden. Eine Oxydierung oder Salzbildung an der Kontaktfläche des Ringes d oder seines Ersatzes durch das Vordringen der angewendeten Reagentien in der porösen Elektrode kann durch Verschliessen der der Berührungsfläche naheliegenden Poren mit Hilfe eines der bekannten Mittel, z. B. Paraffin, verhindert werden.

Um behufs Bildung der Zellen die Elektroden c in geeigneten Zwischenräumen zu halten, ist zwischen je zwei der Elektroden immer ein Isolierring e aus Hartgummi, gepresstem Papier oder einer beliebigen



anderen Isoliermasse eingelegt, welcher genau und dicht in den Behälter *A* passen muss. Nach längeren Versuchen ist es gelungen, eine Masse zu finden, welche auf die beste Weise beide Zwecke der Dichtungen verwendet werden, geschnitten. Die Elektroden *c*, welche mit ihren Ringen *d* kleiner im Durchmesser sind als der innere Durchmesser des Gefässes *A* sind ebenfalls von Isolierungen *f* aus

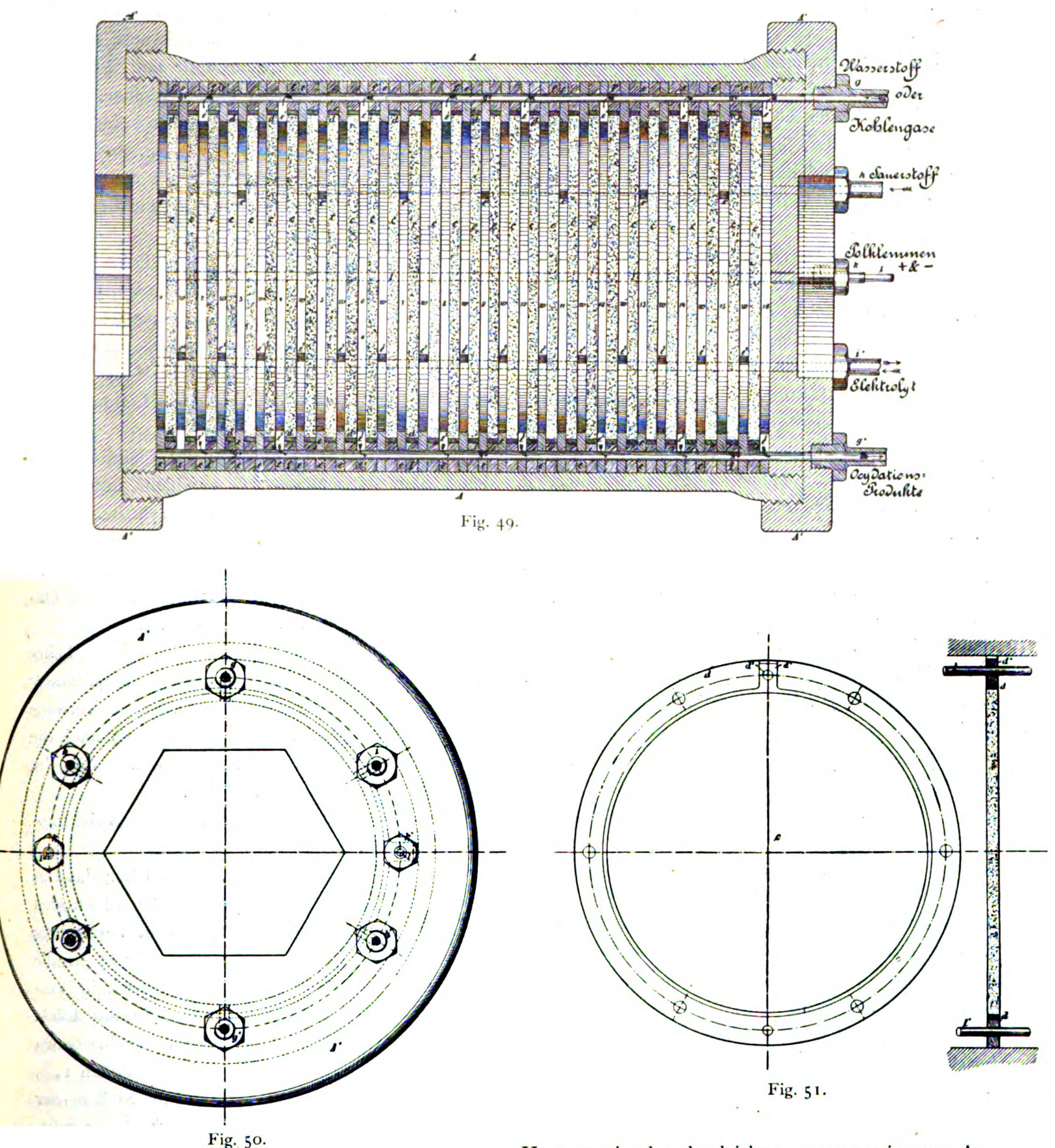


Fig. 49.

Fig. 50.

Fig. 51.

Ringe *e*, d. h. die Isolierung der Elektroden und Dichtung im Behälter *A*, verbindet. Es ist dies Asbest, und werden Ringe angewendet, aus Asbest gepresst, oder aus Platten, wie solche bereits zu Hartgummi oder dergleichen, vorzugsweise aus Asbest, umgeben, welche sich dicht an die Isolierringe *e* anschliessen.

Wie aus Fig. 49 der Zeichnung ersichtlich, wird durch eine Anzahl von Elektroden mit ihren Me-

tall-, Trennungs- und Isolierringen eine Reihe von gegeneinander abgedichteten Zellen gebildet. Jeder zweite Zwischenraum w, d. h. der Zwischenraum zwischen je zwei Zellen, ist mit einem flüssigen Leiter, wie z. B. angesäuertem Wasser, vollkommen angefüllt.

Diese Zwischenräume w können, statt direkt mit dem flüssigen Leiter gefüllt zu sein, poröse, elektrisch nicht leitende Körper, wie z. B. Platten oder Scheiben, enthalten, in welchen sich der flüssige Leiter aufsaugt und so, wie auch das angesäuerte Wasser allein, die Verbindung zwischen den Elektroden herstellt.

Alle Zellen gerader Nummern (2, 4, 6, 8 u. s. w.) enthalten das eine Gas, die ungeraden Zellen 1, 3, 5, 7 u. s. w. das andere. Alle Elektroden, welche Zellen zu dem gleichen Gase bilden, sind leitend unter einander verbunden.

Die Zu- und Ableitung der Gase und des Wassers zu und aus den Zellen geschieht auf folgende Weise: Dem Erfordernis entsprechend, ist der Deckel oder das eine Ende des Gefässes A mit acht Öffnungen versehen. Von diesen ist g die eine Gaszuleitung (z. B. Wasserstoff und g^1 die entsprechende Ableitung; h ist die andere Gaszuleitung (z. B. Sauerstoff) und h^1 die entsprechende Ableitung; i ist die Zu- und i^1 die Ableitung für das angesäuerte Wasser. Bei k und k^1 schliesslich sind die beiden negativen und positiven Polklemmen. Den Öffnungen gg^1 hh^1 und ii^1 entsprechend, sind sämtliche Isolier- und Dichtungsringe des Apparates mit Öffnungen oder Löchern versehen, welche, sich deckend, zusammen die Kanäle g^2g^3 h^2h^3 u. s. w. bilden, durch welche die Gase bezw. das angesäuerte Wasser zu- und abfliessen können. Jeder der Isolierringe e ist von je einem der Ab- und Zuleitungskanäle aus nach innen durchbrochen oder mit einem Ausschnitt e^1 bezw. e^2 versehen, durch welchen eine Kommunikation des betreffenden Kanals mit dem Innern der von dem betreffenden Isolierring gebildeten Zelle hergestellt wird. Es wird also jede Zelle bezw. jeder Zwischenraum je eine Ein- und Ausströmungsöffnung e^1 und e^2 haben. Der hier verwendete Wasserstoff z. B, wird bei g eingeleitet, geht durch Kanal g^2 und tritt durch die Öffnungen $e^1 e^1 e^1$ in die betraffenden Zellen 2, 4, 6, 8 u. s. w., welche er füllt und aus welchen er auf der entgegengesetzten Seite durch Öffnungen $e^2 e^2 e^2$ in den Ausströmungskanal g^3 gelangt und bei g^1 aus dem Apparat austritt. Hier muss, wie bei den anderen Ausströmungsöffnungen h^1 und i^1, natürlich irgend ein Druckventil angebracht sein, um die Durchströmung zu regulieren. Da solche Ventile oder Druckregulierungsvorrichtungen bekannte und im Handel vorkommende Gegenstände sind, ist es nicht erforderlich, dieselben hier zu beschreiben.

In der gleichen Weise, wie soeben beim Wasserstoff beschrieben, findet die Füllung und Durchströmung der Zellen 1, 3, 5, 7 mit dem anderen Gase und der Zwischenräume w mit dem angesäuerten Wasser statt.

Die elektrische Leitung zu den Polen $k k^1$ geschieht wie folgt: Die bereits erwähnten Vorsprünge d^1 der Metallringe d oder die letztere ersetzenden Leitungsstücke sind derart durchbohrt, dass je ein Metallstab l durch diese Öffnungen d^2 der Ringe d oder der die letzteren ersetzenden Leitungsstücke geschoben werden kann.

Die elektrische Verbindung der Elektroden mit den beiden Polklemmen $k k^1$ geschieht mittels der beiden Metallstäbe $l l^1$, welche, von letzteren ausgehend, alle Isolierungsringe im Apparat durchdringen und mit den gleichnamigen Elektroden vermittelst der Vorsprünge d^1 der Ringe d, durch deren Öffnungen d^2 sie gehen, in Kontakt sind.

Der Druck, unter welchem der flüssige Leiter (z. B. angesäuertes Wasser) in die Zwischenräume w eingeführt wird, hängt von dem Druck der verwendeten Gase in den Zellen ab, daher muss auch die Wasser-Zu- und Ableitung, ebenso wie die der Gase, durch Ventile geregelt sein.

Der Apparat lässt sich auf folgende Weise modifizieren bezw. vereinfachen:

Statt Zellen zu verwenden, aus welchen das Gas in die Elektroden dringt, können die Elektroden selbst mit der Gasleitung im Apparat in Verbindung gebracht werden, so dass die Gase direkt in die Poren der Elektroden eindringen, wodurch in Verbindung mit dem flüssigen Leiter derselbe Effekt hervorgebracht wird wie mit der erstbeschriebenen Einrichtung. Es entfallen also hier die Zellen 1, 2, 3, 4, 5 ... für die Gase, während die Stellung der Elektroden die gleiche bleibt, welche jetzt nur durch die den flüssigen Leiter enthaltenden Zwischenräume getrennt sind.

(Schluss folgt.)



ÜBER „NITROGURETE".

Von Dr. *Heinr. Pauli.*



Unter obigem Titel beschrieb W. R. Grove im Philosophical Magazine des Jahres 1841*) eine Reihe von merkwürdigen Metall-Stickstoffverbindungen, die er auf elektrolytischem Wege erhalten haben wollte.

Zur Darstellung derselben ging er von dem Gedanken aus, als positiven Pol in wässrigem Ammonsalz ein vom Anion des Elektrolyts zu lösendes, leicht reduzierbares Metall zu verwenden, dessen Lösung keinen sekundären chemischen Fällungsvorgängen unterworfen ist. Die Metallionen sollten dann, zugleich mit Ammoniak und Wasserstoff an der Kathode auftretend, durch ihr im Entstehungszustand vergrössertes Reaktionsmoment in synthetischem Sinne aufeinander einwirken.

Da Blei, Eisen, Platin und Zinn infolge ihres Verhaltens zum Elektrolyten wenig Aussicht auf das Gelingen solcher Verbindungen versprachen, versuchte Grove die Herstellung anderer mit Hilfe von Zink, Kadmium und Kupfer.

Nach oben zitiertem Bericht erhielt er die Niederschläge aus einer konzentrierten Salmiaklösung mittels einer Stromquelle von 6 Zellen der nach ihm benannten eigenen Konstruktion (Zink in Salzsäure, Platin in Salpetersäure). Als Anoden dienten die resp. Metalle, als Kathoden ein Platindraht. Die Maasse seiner Vorrichtungen, sowie die Stromstärken sind nicht angegeben, so dass die Feststellung der bei seinen Versuchen herrschenden Stromdichten nicht möglich ist. Dieselben waren jedoch, dem gegebenen Anhalt entsprechend, ohne Zweifel beträchtlich hoch.

Die Resultate der Groveschen Untersuchungen — die Werte als Mittel aus je 4 Beobachtungen — sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

5 Grain = 0,324 g der Substanz gaben, im Eudiometer untersucht:

Beim	Stickstoff	Wasserstoff	spez. Gew.
Zink	0,73	1/3—1/4 Volum	4,6
Kadmium	0,207	—	4,8
Kupfer	0,107	—	5,9

Grove spricht die erhaltene Zinkverbindung als Zink-Ammonium (analog dem Ammoniumamalgam) oder als Stickstoffzink, das durch Wasserstoff aufgetrieben ist, an; letztere Auffassung hält auch Wiedemann*) für wahrscheinlicher.

Die Mitteilungen Groves über „Nitrogurete" sind in Zeitschriften und Lexica der deutschen und ausländischen Litteratur unangefochten übergegangen.**) Erst in neuester Zeit wurde von Aslanoglou***) eine Prüfung der nach Angaben Groves hergestellten Kupfer-Verbindung ausgeführt, die von einem ganz anderen Resultate begleitet war (siehe weiter unten).

Einer geschätzten Anregung von Herrn Professor Landolt-Berlin folgend, hat Verfasser die in Frage stehenden Versuche wiederholt; nach Ausweis der Ergebnisse sind die Groveschen Behauptungen nicht zutreffend.

Der Gang der Untersuchung war wie folgt:

Zur Herstellung der Zinkverbindung wurden zunächst einige Platten aus chemisch reinem Zink, die zu Anoden dienen sollten, nach dem Verfahren von Lindemann†) aus einem eisen- und manganhaltigen Vitriol hergestellt. — Die Kathoden bestanden aus Platin, als Gefäss diente ein Akkumulatoren-Trog mit konzentrierter Salmiaklösung, die noch Stücke von überschüssigem Salz enthielt, gefüllt, als Stromquelle einige Speicherzellen, zum Variieren der Intensität ein Manganinwiderstand nach Fleming.

In Vorversuchen, die mit sehr grosser Kathodenstromdichte ausgeführt wurden, war der angestrebte Nachweis von Stickstoff im Niederschlag mittels Kalischmelze, Glühen mit Natronkalk und die versuchte Überführung in Cyanmetall erfolglos geblieben.

Das schwammige, zinkgraue Produkt liess sich pressen, wobei Oxydation manchmal so rasch und unter derartiger Wärmeentbindung eintrat, dass das zum Trocknen dienende Filterpapier verkohlte; es wurde durch Druck hart und metallklingend und leitete Wärme und Elektricität. In Säuren löste es sich unter Wasserstoffentwicklung wie gewöhnliches Zink rasch auf; bei Luftzutritt verbrannte es zu Oxyd.

*) Phil. Mag. 18 pag. 548 u. 549; ibid. 19 pag. 97—104.

*) Lehre v. d. Elektricität Bd. II S. 514.

**) Poggendorfs Annalen 54 S. 101—112 1841; Gmelin-Kraut (1875) Bd. III; J. E. Thorpe, Inorg. Chem. II, 181; Watts Dictionary II, 67.

***) Ch. N. 64, 313 1891.

†) Siehe Schnabel, Hüttenkunde II und Borchers Elektrometallurgie.



Nachdem dieses Verhalten der Vermutung Raum gegeben, dass das vermeintliche Nitrid aus metallischem Zink bestehe, wurde diese Ansicht durch nachstehend angeführte Versuche bestätigt.

Da — besonders bei höheren Dichten — die Niederschläge an einzelnen Stellen der Kathode knospig wuchsen und diese sich infolge der höheren Strombelastung schneller vergrösserten, wie die Umgebung, von der sie sich dann durch das spezifische Gewicht unterschieden, so wurde in derartigen Fällen der gesamte Niederschlag im Nöbelschen Schlämmapparat behandelt und die gesammelten Sedimente einzeln für sich untersucht.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts und zur Analyse wurde der genügend gewaschene Niederschlag zwischen Glasplatten, dann zwischen Filterpapier abgepresst, mit einem Platinspatel grob zerstossen, mit Alkohol gewaschen und zwischen Uhrgläsern erwärmt, bis kein Beschlag mehr erfolgte. Die Substanz wurde nach dem Verdampfen der salpetersauren Lösung geglüht und das Zink als Oxyd gewogen.

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Werte verzeichnet.

D_{k100} =	Habitus der Substanz	spez. Gew. Corr.	Substanz zur Analyse	
			Einwage	*Zn* gefunden
1,5	Graue Nadeln, Facetten	6,518	0,5832	0,5821
2,1	Desgl.	6,52	0,1477	0,1474
2,8	Desgl.	6,112 5,81 5,4	0,0941	0,0939
3,64	Desgl.	5,3 5,09	0,2346	0,2342
5,09	Dendriten, zum Teil Warzen	5,1	0,1892	0,1887
8,195	Feinporiger, warziger Schwamm	4,2 3,5	0,2018	0,2012
10,19	Desgl.	4,1	0,1975	0,1969
15,38	Traubige, aufgeschwemmte Masse	4,55	0,1570	0,1565
20,384	Vollkommener, grossblasiger Schwamm	5,4	0,2734	0,2728
29,12	Knospiger Schwamm, von hellerer Farbe, wie die vorigen	6,627 5,1	0,1873	0,1868

In obiger Zusammenstellung lässt sich eine Abnahme des spez. Gewichts mit steigender Stromdichte konstatieren, eine Erscheinung, die ihren Höhepunkt bei $D_{k100} = 8 - 10$ Amp. erreichte. Bei Dichten über 10 Amp. nahm das spez. Gewicht wieder zu. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Beschaffenheit des Zinkniederschlages, der bei jenen Dichten derart porös und von Kapillaren und Kanälen, die mit Gas angefüllt sind, durchsetzt erscheint, dass er oft nach dem Ablösen auf der Flüssigkeit schwimmt. Das okkludierte Gas ist nur zum Teil durch Vakuum (70 cm Quecksilber) zu entfernen, wie vergleichende Gewichtsbestimmungen auswiesen.

Die Abnahme der Genauigkeit in der Übereinstimmung der Werte von Einwage und gefundenem (aus ZnO) metallischem Zink mit zunehmender Stromdichte ist wohl der Schwierigkeit zuzuschreiben, oben charakterisierten Niederschlag frei von Oxyd zu halten.

Die entsprechenden Versuche mit Kupfer als Anode wurden nur im Interesse der physikalischen Beschaffenheit der an der Kathode auftretenden Produkte ausgeführt, da eine chemische Untersuchung derselben von Aslanoglou vorliegt.*)

Die Kupferniederschläge wiesen ein schroff geschichtetes Aussehen auf. Dunkelbraune schwammige Lagen wechselten mit hell gefärbten ab. — Bei geringen Dichten zeigt das Ganze ein helleres Rot. Bei Fortsetzung der Elektrolyse wird die Flüssigkeit tiefblau. — Das spezifische Gewicht der untersuchten Kupferniederschläge bewegte sich zwischen 5·5 und 6·1.

Nach den Analysen von Aslanoglou besteht das vermeintliche Kupfernitroguret aus Kupferoxydul und Kupfer; derselbe führte das metallische Kupfer der Substanz durch Behandeln mit neutralem Silbernitrat in salpetersaures Salz über, ermittelte das ausgeschiedene Äquivalent Silber als Chlorsilber und bestimmte aus dem Filtrat das Kupferoxydul.

Grove hatte einen dem vorigen entsprechenden Versuch mit Silber als Anode angestellt. Um das Auftreten von Trichlorstickstoff zu vermeiden, nahm er Ammonnitrat als primären Elektrolyt. — Das „Gefahrvolle" des erhaltenen Produkts hielt ihn jedoch davon ab, denselben zu sammeln.

Der gefürchtete Körper hat sich als höchst harmlos herausgestellt:

In eine gesättigte Lösung von chemisch reinem, salpetersaurem Ammon wurde ein Feinsilberblech ($^{998}/_{1000}$) als Anode, ein Platinblech als Kathode eingehängt. Beim Beginn des Stromdurchgangs

*) Ch. N. 64, 313, 1891.



traten alsbald leichte weisse Wolken an der Anode auf, die sich zum negativen Pol hin bewegten. Dieselben rühren wahrscheinlich von Silberoxyd, das sich in Ammoniak auflöst, her. An der Kathode machte sich starke Gasentwicklung und intensiver Ammoniakgeruch bemerkbar, eine Erscheinung, die rasch abnehmend verschwand. Der nun erfolgende gelbbraune Niederschlag bestand aus Silberoxyd, dessen Bildung aus rein chemischen Vorgängen ja leicht zu erklären ist; es hing nur sehr lose am Platinblech an und löste sich meist beim Herausheben der Kathode von selbst ab. — Wurde die Elektrolyse fortgesetzt, so resultierte nun bei geringen Stromdichten ein Niederschlag von reinem, weissem, glänzendem Silber, der sich in losen, federartigen Gebilden rasch vergrösserte; bei dichtem Strom schied sich Silber von schwärzlichem, sammetartigem Ansehen aus, das bei zunehmender Konzentration des Silbernitrats im Elektrolyten in die weisse, krystallinische Modifikation überging.

Von historischem Interesse für eine Ansicht jener Jahre, nämlich, dass der Stickstoff ein Oxyd sei, ist der Hinweis Groves darauf, dass in seinen vermeintlichen „Nitrogureten“ die Stickstoffmengen, welche sich mit den Metallen verbinden, im Verhältnis zu deren Verwandtschaft zum Sauerstoff stünden.

Davy-Faraday Res. Lab.
London, Juli 1897.



ELEKTROGRAVURE.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Prägestempeln, Stahlclichés u. dgl.



In den letzten Tagen wurde vom Kaiserlichen Patentamte in Berlin eine Patentanmeldung über ein neues elektrolytisches Verfahren, Elektrogravure benannt, veröffentlicht, das voraussichtlich der Galvanotechnik einige neue Verwendungsgebiete erschliesst.

Da uns der Erfinder des Verfahrens, Herr Josef Rieder in Thalkirchen bei München, während der Durchbildung desselben über den Fortgang seiner Arbeit auf dem Laufenden erhielt und uns erst vor kurzem seinen Versuchsapparat vorführte, ist uns Gelegenheit geboten, auf die Sache etwas näher einzugehen.

Es war längst ein Wunsch der Galvanotechniker in Stahl, ähnlich wie in Kupfer, mittels elektrochemischen Verfahrens Prägestempel, Clichés u. dgl. herstellen zu können. Rieder hat nun, um dieses Ziel zu erreichen, einen vollkommen neuen Weg eingeschlagen.

Er bildet beispielsweise das Relief einer Münze in Gips nach, und zwar so, dass eine mehrere Centimeter lange Gipssäule entsteht, die in einer Hartgummihülse ruht.

Diesen Gipsblock setzt er in ein mit geeignetem Elektrolyt gefülltes Glas so ein, dass das untere Ende in die Flüssigkeit taucht, während die Seite mit der Abbildung des Reliefs aus dem Glase heraustritt. In den Elektrolyt taucht ausserdem eine Drahtspirale, die mit dem negativen Pole einer elektrischen Stromquelle verbunden ist. Die vorerwähnte Gipssäule saugt sich mit der im Glase befindlichen Flüssigkeit voll. Wird nun auf die Bildseite des Gipses ein Stück Stahl, das mit dem positiven Pol derselben Stromquelle verbunden ist, gelegt, so wird durch die Thätigkeit des Stromes an denjenigen Stellen des Stahlstückes, die mit dem Gips in Berührung kommen, Metall gelöst. Durch die eigene Schwere wird das Stahlstück nachsinken und dieser Vorgang solange andauern, bis der Prozess durch Abnehmen des Stahlstückes oder Ausschaltung des Stromes unterbrochen wird.

Es ist ohne weiteres klar, dass bei genügend langer Dauer des Vorganges das Stahlstück allmählich so weit nachsinken muss, dass alle Teile der aufliegenden Fläche mit dem Gips in Berührung kommen müssen, worauf auch die Kopie des Reliefs fertig ist. Die hier angegebene Anordnung soll nur den Grundgedanken des Verfahrens illustrieren. Bei der Ausführung kamen manche Fragen in Betracht, die erst durch viele Versuche zu einer Lösung gebracht werden mussten, ehe ein gutes Arbeiten erzielt werden konnte. In erster Linie musste die geeignete Stromstärke ausprobiert sowie ein passender Elektrolyt gesucht werden, was wenigstens in Bezug auf das Arbeiten in Stahl bereits geschehen ist. Die ersten Versuche wurden mit sehr schwachem Strome gemacht, womit aber einesteils kein gutes



Resultat erzielt wurde, anderenteils die Arbeit nur langsam vorwärts schritt. Jetzt arbeitet Rieder mit Spannungen von 10 bis 15 Volt und Stromstärken von 0,2 bis 0,5 Ampère pro qcm Arbeitsfläche, und hat sich dieses Verhältnis als günstig in Bezug auf schnelles und sauberes Arbeiten herausgestellt. Als Elektrolyt kommt eine Chlorammonium-Lösung zur Verwendung, die vor dem Arbeiten durch Eintauchen einer Eisenanode mittels des Stromes formiert wird.

Weiter kamen noch die Beimengungen des Stahles, besonders die Entfernung des Kohlenstoffes in Betracht, welcher sich nicht in Lösung bringen lässt, sondern an dem Arbeitsstück als schwarzer Überzug haften bleibt, wodurch eine unreine Arbeitsfläche entsteht. Rieder hat dieses Hindernis dadurch beseitigt, dass er das Metallstück von Zeit zu Zeit abnimmt und reinigt. Erfordernis ist dabei, dass dasselbe wieder mathematisch genau an dieselbe Stelle zu liegen kommt. Diesem Umstande war bei dem uns vorgeführten Apparat in genügender Weise Rechnung getragen. Auch lässt sich dieses rein mechanische Problem ohne grosse Schwierigkeiten auch bei grösseren Apparaten lösen.

Weit schwerer ist die Frage zu lösen, welches poröse Material sich für die Modelle am besten eignet und sind die diesbezüglichen Versuche vorläufig noch nicht abgeschlossen. Rieder benutzte fast ausschliesslich sogenannten Alabaster-Gips, der aber mit Säure getränkt, sehr weich wird, und beim Abnehmen und Wiederauflegen des Stahlstückes sehr leicht Beschädigungen unterworfen ist.

Es giebt aller Wahrscheinlichkeit nach viel geeignetere Materialien für die Modelle als benannte Gipssorte und werden die diesbezüglichen Versuche fortgesetzt. Um vorläufig auch mit besagter Gipssorte zum Ziele zu gelangen, hatte Rieder die Anordnung so getroffen, dass er ein beschädigtes Modell durch ein neues gleiches ersetzen konnte. Allerdings verlangt dieses Mittel eine sehr präzise Ausführung der betreffenden Anordnung, die bei dem Versuchsapparate nicht vollkommen gelungen ist.

Von grosser Bedeutung war auch die Feststellung der Zeit, die das Arbeitsstück ununterbrochen auf dem Modell liegen kann, ehe es wieder gereinigt werden muss.

Es hat sich ergeben, dass diese Zeit abhängig ist von der angewandten Stromstärke. Während bei den Anfangsversuchen mit schwachem Strom ein bis zwei Minuten angängig waren, muss bei der jetzt gewählten Stromstärke schon nach 5 bis 10 Sekunden gereinigt werden. Trotzdem hat sich die Arbeitsdauer infolge Verwendung stärkeren Stromes um die Hälfte verkleinert und beträgt zur Zeit für die Gravierung eines Münzreliefs von der Stärke eines Zwanzigmarkstückes etwa 3 Stunden.

Für die Praxis kann natürlich ein Laboratoriums-Apparat wie der uns vorgeführte nicht in Betracht kommen, und ist zur Zeit eine Maschine im Bau, welche die Reinigung des Arbeitsstückes sowie das Auf- und Abnehmen vollkommen automatisch besorgt. Dadurch wird sich einesteils die Arbeitsdauer noch weiter verkürzen, andernfalls aber erreichen lassen, dass ein Arbeiter mehrere Apparate bedienen kann, wodurch sich die Kosten des Verfahrens bedeutend vermindern.

Wir zweifeln nicht daran, dass mit Inbetriebnahme dieser Maschine die Durchbildung des Verfahrens soweit vorgeschritten ist, dass es in die Praxis eintreten kann. Das Verfahren wird voraussichtlich auch bei anderen Metallen in Anwendung kommen können, doch sind die Versuche in dieser Hinsicht noch zu keinem Abschlusse gekommen.

Es ist nicht gut möglich, ein abschliessendes Urteil über die Tragweite der Erfindung zu fällen, umsoweniger als dabei Industriegebiete in Betracht kommen, die bisher mit der Galvanotechnik nicht in Berührung gekommen sind.

In erster Linie dürften die Prägeanstalten und Münzen Vorteil aus dem Verfahren ziehen. Der Künstler wird seinen Entwurf in das ihm geläufigste, leicht zu bearbeitende Material machen, und von da weg ist es leicht möglich, die Kopien in Stahl herzustellen.

Es kommen dabei Prägestempel für Münzen, Medaillen, Vereinszeichen, Ehrenzeichen, Bijouteriewaren, Blechwaren, feine Beschläge, Metallknöpfe, sowie für alle Industriezweige in Betracht, welche Metallwaren durch Prägung herstellen. Ferner lassen sich bequem die Pressplatten für die Lederindustrie, Buchbinderei und andere Gewerbe herstellen, wie auch Giessformen für leicht schmelzbare Metalle.

Dr. G. Langbein.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Lösungen und Pseudolösungen. Die elektrische Konvektion gewisser gelöster Substanzen. H. Picton und S. E. Linder, J. of the chem. Soc. **414**, 568—573 (1897). Die Erscheinung, dass Substanzen, denen eine Ionisation nicht zugesprochen werden darf, unter dem Einfluss des elektrischen Stromes in ihren Lösungen wandern, wurde auf der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in München besprochen (Vortrag von A. Coehn, diese Ztschr. IV. 63). P. und L. haben eine grosse Anzahl von nicht dissociierten Farbstoffen und anderen Stoffen untersucht, und gefunden, dass alle diese Stoffe nicht wandern, wenn sie in eine absolut nichtleitende Flüssigkeit (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform u. a.) gelöst oder eingebettet sind, wohl aber wenn das Lösungsmittel auch nur spurenweise Leitfähigkeit besitzt (Wasser, Alkohol). Die Wanderungsrichtung hängt von der Natur der Substanz, nicht vom Lösungsmittel ab. (Das rührt wohl daher, weil Wasser und Alkohol, die einzigen untersuchten Lösungsmittel, sich gegen die gelösten Körper in gleichem Sinne laden.) So wandern Anilinblau, Brom, Jod, Indigo, Schellack, Kieselsäure, Stärke, Schwefel zur Anode, Eisenhydrat, Haemoglobin, Hoffmannsviolett, Magdala Rot, Methylviolett, Rosanilin, Silberhydrat zur Kathode.

Interessante Versuche machten Verfasser mit Mischungen von zwei entgegengesetzt wandernden Substanzen. Mischt man Anilinblau und Methylviolett zu gleichen Teilen, so wandern beide in Richtung des am schnellsten wandernden Stoffes, des Anilinblaus (zur Anode). Giebt man nun Überschuss von Methylviolett, so wandern beide zur Kathode. Giesst man Alkohol zu dieser wässerigen Lösung, so folgen beide Stoffe getrennt ihren normalen Wanderungsrichtungen. Es scheint, als ob sie in Wasser miteinander aggregiert seien, im Alkohol jedoch nicht. Diese Beobachtung wurde an mehreren Substanzen gemacht. Zum Schluss machen Verf. auf eine Beobachtung aufmerksam, die sie von Zeit zu Zeit bei diesen Trennungen gemacht haben. Es treten Banden in der Flüssigkeit auf, die an die Schichtenbildung von Mischungen sehr verdünnter Gase erinnern. H. D.



ANALYSE.

Analysen von Broncen und Messing durch Elektrolyse. M. A. Hollard, Comptes rend. **124**, 1451—1453 (1897). Verf. giebt detaillierte Beschreibungen seiner Elektrolysen nach bekannten Methoden. Sein Verfahren, das Abfiltrieren des durch die Auflösung der Broncen gebildeten Zinnoxyds zu vermeiden, indem er es durch Kochen absitzen lässt, und die darüberstehende Lösung mit Platinkonus und -spirale elektrolysiert, giebt jedenfalls zu Fehlern Anlass, da das Zinnoxyd in der sauren Lösung nicht absolut unlöslich ist, und sich dann das Zinn mit dem Kupfer teilweise zugleich abscheiden wird. H. D.



STROMERZEUGUNG.

Nach Dr. Fr. Mayers D. R. P. Nr. 92102 vom 23. Mai 1896 eignen sich die von Legler (Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 3350) entdeckten und von Horton (ebenda XXI, 1999 bis 2002) näher beschriebenen Halogenadditionsprodukte des Hexamethylentetramins in hervorragender Weise als **Depolarisationsmittel für galvanische Elemente.** Diese Körper enthalten nämlich das Halogen in sehr lockerer Bindung, so dass der bei der Stromerzeugung entstehende Wasserstoff augenblicklich gebunden wird. Der wirksame Gehalt dieser Verbindungen an Halogen ist sehr bedeutend und beträgt bei der Jodverbindung ca. 79%, bei der Bromverbindung bis ca. 70% und bei der Chlorverbindung bis ca. 50%.

Einen weiteren Vorteil bietet dieses Depolarisationsverfahren dadurch, dass der dabei entstehende Halogenwasserstoff die Wirkung des Erregersalzes konstant erhält.

Die genannten Verbindungen verwendet man in der Weise, dass man sie mit porösen Substanzen, wie Kohlenpulver, Braunstein, Thon, Kieselguhr etc., oder einem Gemenge derselben mischt, oder dass man diese Substanzen mit Hexamethylenaminlösung tränkt und das Halogen in Dampfform, Lösung oder auch elektrolytisch darauf niederschlägt.

Die mit Verwendung einer solchen Depolarisationsmasse hergestellten galvanischen Elemente ergeben, wie zu erwarten war, einen Strom von ganz aussergewöhnlich konstanter Spannung.





AKKUMULATOREN.

Akkumulator mit Braunstein-Kohle-Elektrode und chlorhaltigem Elektrolyten. In seiner Patentschrift D. R. P. Nr. 92885 vom 21. August 1896 empfiehlt Heil einen Akkumulator, dessen positive Elektrode aus Bleiblech besteht, welches mit oxydfreiem Bleipulver bedeckt ist. Die negative Elektrode ist eine Kohle-Braunstein-Elektrode, welche in einen chlorhaltigen, stickstofffreien Elektrolyten durch Stromzuführung reduziert und danach durch die umgekehrte Stromzuleitung chloriert wird. Der chlorhaltige Elektrolyt, in welchem sich beide Elektroden befinden, soll bei der Ladung des Sekundärelementes kein Metall ausscheiden.

Verbindet man die beiden Elektroden mit einander, dann entsteht sofort ein kräftiger Strom, der so lange andauert, bis das Bleipulver auf der Bleielektrode kein Chlor mehr aufnimmt, und die Kohle-Braunstein-Elektrode bis zu einem gewissen Grade sich dabei reduziert hat. Beim Öffnen des Stromkreises erhält das Element sofort wieder die primäre Spannung, welche selbst nach lang andauerndem Kurzschluss nicht ganz vernichtet werden kann.

Als besondere Vorteile dieses Sekundärelementes sind anzusehen, dass die aufgenommene Energie nicht durch Lokalstrombildung in der Ruhezeit vernichtet wird, dass das Element mit viel stärkeren Strömen als die bisher bekannten Akkumulatoren geladen werden kann, und dass es, ohne Schaden zu nehmen, Kurzschlüsse aushält. Es bedarf keiner Säure und kann auch vorteilhaft als stets wieder zu ladendes Trockenelement hergestellt werden.

Zur Entfernung des Bleisulfates aus Sammlerelektroden (D. R. P. Nr. 92276 vom 19. Januar 1896) bringen Dannert und Zacharias die sulfatisierten Platten in ein Bad von Ätzbarytlösung [$Ba(OH)_2$]. Das Barium substituiert das *Pb* aus seiner Verbindung $PbSO_4$ und bildet $BaSO_4$. Die aus dem Barytbade genommene Platte wird gewaschen und sodann unter Strom gebracht, wodurch die auf der Oberfläche liegende Partie von $BaSO_4$ abgestossen, und die Platte für die Stromwirkung ihrem gesamten Gehalt an aktiver Masse nach wieder zugänglich wird. Da das Ätzbaryt nur von aussen in die Platte hat eindringen können, wird es beim Stromdurchgang von innen nach aussen auf demselben Wege, auf dem es kam, abgestossen.

METALLE.

Über die Herstellung des Thalliums mit Hilfe der Elektrolyse. F. Förster, Ztschr. anorg. Chem. **15**, 71—74 (1897). Um aus dem Flugstaub der Kiesöfen, der etwa 1 % Thallium enthält, dasselbe zu gewinnen, wird der Flugstaub gekocht, die Lösung mit Kochsalz gefällt, das Thalliumchlorür in Sulfat übergeführt, um es von Arsen ganz zu befreien, wieder als Chlorür gefällt und das nun reine Thalliumchlorür mit Schwefelsäure eingedampft. Die stark schwefelsaure Lösung des Thalliumsulfats wird mit $D_k = 1{,}3 - 1{,}5$ A./qdm und 3,5 Volt in einer Krystallisierschale elektrolysiert. Um das ebenso leicht wie bei Zink stattfindende Überwachsen des Metalls von der unten befindlichen Platinkathode zur Anode zu verhindern, wird in das Elektrolysiergefäss ein Rührwerk gesetzt, nach Art der bei Thermostaten gebrauchten Rührwerke, dessen untere Schaufeln aus Glas bestehen. Das Thallium setzt sich in grossen Nadeln und Blättern ab, die leicht durch einen Glasspatel von dem Platinblech abgekratzt werden können. H. D.

Reinigung geschmolzener Metalle. Gaucharou (D. R. P. Nr. 92806) erörterte zunächst die mit der Verwendung von Calciumcarbid zu Metallraffination verknüpften Übelstände im Gegensatz zu den desoxydierenden und entschwefelnden Eigenschaften des Natriums, dessen Verwendung als Metall, wie der Erfinder zugiebt, allerdings mit grossen Gefahren verbunden ist. Das Natriumcarbid dagegen soll alle Vortheile des Metalles, ohne irgend einem der Nachteile besitzen.

Man kann das Natriumcarbid ohne Gefahr in grösseren Gaben, als gerade nötig, anwenden, denn dieses Reagens bildet nur Kohlenwasserstoffe, die sich durch direkte Verbindung mit dem Wasserstoff des Metallbades aus letzterem eliminieren, oder nur Kohlenstoff, der sich mit dem Metall vermischt, wenn letzteres, wie z. B. Eisen und Stahl, ein kohlbares Metall ist.

Man verfährt daher so, dass der Kohlenstoffgehalt des Stahles vor dem Hinzufügen des Natriumcarbids ein solcher ist, dass er erst nach Hinzufügen des Natriumcarbids die gewollte Höhe erreicht, wie dies bei ähnlichen Verfahren im Hüttenwesen gebräuchlich ist.

Was nun die Wirkung des Natriums im Natriumcarbid betrifft, so wird dieselbe durch die Verbindung des Natriums mit dem Kohlenstoff geregelt,



so dass diese Wirkung in ruhiger Weise verläuft und keine Explosionen stattfinden, wie dies im Falle der Anwendung metallischen Natriums geschieht.

Zu derselben Zeit, wo sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff verbindet oder mit dem Metallbade vermischt, reduziert das frei werdende Natrium die Oxyde und zersetzt die Sulfide, wodurch Natron Schwefelnatrium und Natriumsulfat entstehen; alle diese Stoffe befinden sich im flüssigen Zustande und saigern sogleich nach der Oberfläche des Metallbades. Infolge dieser doppelten Zersetzung wird eine völlige Reinigung des Metallbades, sowie die Bildung flüssiger, zusammengesetzter Stoffe erreicht; hierzu gehört auch das Natrium, das in grösserer Menge vorhanden ist, als die zuvor im geschlossenen Metall enthalten gewesenen Unreinigkeiten.

Diese flüssigen, zusammengesetzten Stoffe haben ausserdem noch die wertvolle Eigenschaft, die kleinen Mengen von Schlacken und Gekrätz, welche sonst zu zähe sind, um von selbst abzufliessen, leichtflüssiger zu machen. Das Natriumcarbid spielt somit auch die Rolle eines mechanischen Reinigungsmittels für diese schädlichen Elemente, indem es sie in die durch die Reinigung aufgelösten Rückstände einverleibt und so gewissermassen ein Filtern des geschmolzenen, im Giesslöffel gebliebenen Metalles von unten nach oben bewirkt. B.

Verfahren zur Herstellung von Metallen und Legierungen. H. Goldschmidt. U. S. A. Nr. 578868 vom 16. März 1897. — Dass sich viele der schwer reduzierbaren Metalloxyde durch Aluminium und Magnesium sehr leicht reduzieren lassen, ja dass eine derartige Reduktion oft sehr stürmisch verläuft, ist eine bekannte Thatsache, über welche uns besonders die eleganten Untersuchungen Cl. Winklers (Ber. d. d. chem. Ges. Bde. XXIII und XXIV) manchen wertvollen Aufschluss gegeben haben. Auch der Erfinder weist auf die Heftigkeit derartiger Reaktionen und die für eine technische Durchführung derselben damit entstehenden Schwierigkeiten hin, empfiehlt dann aber zur Beseitigung der letzteren folgendes Verfahren: Nachdem das betreffende Oxyd mit Aluminium- oder Magnesiumpulver bezw. mit einer Legierung oder Mischung beider Metalle vermischt ist, wird die Mischung an einer Stelle, sei es durch eine Lötrohrflamme, ein angezündetes Magnesiumband oder durch eine besondere Zündmasse von hohem Wärmeleistungsvermögen auf die Reduktionstemperatur gebracht. Der Vorgang verläuft nun allmählich und ohne nennenswerte Verluste.

Als Zündmassen verwendet Erfinder gepresste Körper aus Blei-, Baryum- und anderen Oxyden und Superoxyden mit Aluminium, Magnesium oder Gemischen beider Metalle. B.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Über die vor Kurzem in Betrieb gesetzte **neue Calciumcarbid-Fabrik** der Société genevoise d'électricité et de produits chimiques zu Vernier bei Genf veröffentlicht L'éclairage électrique (1897, 11, 351) interessante Einzelheiten. Die Fabrik ist das erste, grössere industrielle Unternehmen, welches seine Kraft von dem Elektrizitätswerk der Stadt Genf zu Chèvres erhält, dessen zur Beleuchtung der Stadt und des Cantons Genf bestimmte Licht-Maschinen sie während der Tages- und eines Teiles der Nachtstunden für ihre Zwecke benutzt. Gegen eine jährliche Abgabe von frs. 36000 steht ihr das Recht zu, mindestens 1000 bis 1200 P. S. zu benutzen, so dass der Preis der elektrischen Pferdestärke jährlich 30 bis 36 frs. beträgt.

Zu gewissen Tageszeiten steht der Fabrik sogar eine Kraft von über 2000 P. S. zur Verfügung. Zur möglichsten Verminderung der Gestehungskosten und der Handarbeit werden fast alle Operationen wie Zerkleinern, Mischen des Kalks und der Kohle, Transport u. s. w. mechanisch betrieben. Um ein gutes, bei kleinem Gewicht und Volum möglichst viel Gas lieferndes Carbid zu erhalten, legt man auf Beschaffung möglichst guter Ausgangsmaterialien grossen Wert.

Die benutzte Kohle ist Koks von St. Etienne mit nur 5 Prozent Asche und kostet 40 frs. pro Tonne, wozu noch frs. 10 für Transportkosten bis Vernier kommen. Der benutzte Ätzkalk wird bei Bellegarde in der Nähe von Vernier gebrochen; er hat eine Reinheit von 99 bis 99.5 Prozent *CaO* und kostet frs. 22 per Tonne loco Fabrik Vernier.

Der Gestehungspreis der Tonne Calciumcarbid lässt sich hiernach folgendermassen schätzen:

1000 Ko. Kalk	22 frs.
900 „ Kohle	45 „
elektr. Kraft	40 „
Zerkleinern, Mischen, Handarbeit, Elektroden u. s. w. .	50 „
	157 frs.

Die tägliche Produktion beträgt vorläufig 6 Tonnen; durch Aufstellung weiterer Transformatoren und Öfen wird sie sich aber leicht auf das Doppelte und dreifache erhöhen lassen, da der Raum hierzu vorgesehen ist.

Als Kraftquellen stehen der Fabrik zwei grosse zweiphasige Wechselstrommaschinen von je 1000 bis 1200 P.S. zur Verfügung, die speziell zur Beleuchtung von Genf bestimmt sind und einen Strom von 2700 Volt und 45 Perioden liefern. Zwei zweiphasige Luftlinien, bestehend aus je 4 Leitungen aus hartem Kupfer von 5 mm Durchmesser, leiten den Strom nach der 720 m von Chèvres entfernten, auf einer Höhe liegenden Fabrik von Vernier. Zum Schutz der Leitung und der Maschinen gegen Blitzschlag ist die ganze Leitung mit zusammenhängenden Metalldrähten umsponnen, die an jeder Leitungsstange Ableitungen nach der Erde besitzen und ausserdem bei Chèvres auch noch direkt mit der Rhone in Verbindung gesetzt sind. — Bei der Fabrik in Vernier angelangt, passirt der hochgespannte Strom zunächst Rheostaten; die dabei frei werdende Wärme wird benutzt, um den Koks vor seiner Mischung mit dem Kalk völlig zu trocknen. Die Einschaltung dieser Rheostaten soll ferner dazu dienen, nachteilige Einwirkungen von etwa in den Öfen entstehenden Kurzschlüssen auf die Maschinen in Chèvres zu verhindern. Der Spannungsverlust in der Leitung und in den Rheostaten beträgt bei voller Belastung ungefähr 400 Volt. Von den Rheostaten geht der Strom in 8 Doppeltransformatoren von je 150 Kilowatt. Die einzelnen Transformatoren von je 75 Kilowatt sind nämlich zu zweien auf demselben Sockel montiert und einander parallel geschaltet. Durch die Transformatoren wird die Spannung von 2300 Volt auf 57 Volt vermindert. Der transformierte Strom gelangt dann in die Ofenhalle, welcher Raum für 8 Öfen zu je 500 P.S. hat. Die Öfen sind transportabel und laufen auf Rollen; während des Betriebes stehen sie über Vertiefungen, welche in den Betonboden der Halle eingelassen sind, damit, falls einmal der Boden eines Ofens nachgeben oder durchschmelzen sollte, die herausfallende geschmolzene Masse gleich in die Vertiefungen fallen kann, ohne weiteren Schaden anzurichten.

Die Öfen selbst bestehen aus weiten cylindrischen Tiegeln von 1,50 m Durchmesser und 0,80 m Höhe aus gepresster Kohle, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen sind in verschiedenen Höhen angebracht, mittels deren man den geschmolzenen Ofeninhalt aus verschiedenen Höhen des Ofens abziehen kann. Oben sind die Öfen mit einem cylindrischen Aufsatz aus Eisenblech versehen, der zum Einfüllen des Kohle-Kalk-Gemisches dient. Die Öfen sind die grössten bisher zur Calciumcarbidfabrikation benutzten. Sie beanspruchen beinahe je 500 P.S. (6000 Ampère und 57 Volt). Ihre Strahlungsverluste sind sehr klein, und wird eine sehr gute Ausnutzung der Hitze ermöglicht. Jede der in die einzelnen Tiegel tauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohlenblöcken von 1,50 m Länge und 13 cm: 23 cm Dicke gebildet, deren Gesammtquerschnitt 1794 qcm und deren Gewicht bis zu 390 Kilo beträgt. Die Kohlen werden von einer deutschen Fabrik geliefert. Um den bei der hohen Stromintensität durchaus notwendigen sichern Kontakt zwischen den Kohleelektroden und ihren metallenen Stromzuführungen zu erzielen, werden die letzteren mittels besonderer Klemmen gegen die Flächen der Kohlen angepresst. Zum Schutze des Bedienungspersonals gegen die Strahlung der Öfen sind an den letzteren leicht bewegliche Schirme aus Eisenblech angebracht, welche eine bequeme Überwachung des Betriebs ermöglichen.

Die für den mechanischen Betrieb der Fabrik notwendige Kraft von 20 P.S. wird von einem Zweiphasen-Motor zu 57 Volt geliefert, der von einem der oben beschriebenen Transformatoren gespeist wird. Der Koks wird zunächst in einem Poch- und Mühlenwerk zerkleinert, dann von einem aus einem mit Förderbechern besetzten endlosen Riemen bestehenden Elevator auf ein rotirendes Cylindersieb gehoben. Die durch dasselbe gehende Kohle fällt in eine Transportschnecke, welche sie zum Trocknen in einen weiten, geneigten, innen mit Längsrippen ausgestatteten, rotirenden Eisenblechcylinder befördert, durch welchen ein trockener, vorher durch die in den Rheostaten entwickelte Hitze erwärmter Luftstrom hindurchströmt. Aus dem Trockencylinder gelangt die Kohle in einen gemauerten Lagerraum. Das Mischen mit Kalk geschieht auf folgende Weise: Ein Elevator (Becherriemen) befördert die Kohle aus dem Lagerraume in eine Transportschnecke. Gleichzeitig bringt ein zweiter von derselben Transmission angetriebener Becherriemen aus einem andern Lagerraume den pulverisierten Ätzkalk in dieselbe Transportschnecke, welche automatisch durch ihre Bewegung die Ver-



mischung bewirkt. Die relative Geschwindigkeit beider Elevatoren wird entsprechend dem Mischungsverhältnis beider Substanzen genau eingestellt, sodass jedes Abwiegen der letzteren überflüssig ist. Zur sichern Erzielung einer vollständigen Mischung wird das Kohle-Kalkgemenge noch durch zwei Kammern und zwei weitere Transportschnecken geführt, ehe es in die Öfen gelangt.

Selbstverständlich sind alle möglichen Massregeln zur Verhütung von Unfällen, speziell von Explosionen, getroffen. So wird durch vorzügliche Ventilationseinrichtungen die Ansammlung von explosiblen Gasen unmöglich gemacht.

Ferner sind bei der Konstruktion des Gebäudes alle brennbaren Materialien vermieden, sodass jegliche Feuersgefahr ausgeschlossen ist, ein Punkt, dem die Calciumcarbidfabriken besondere Aufmerksamkeit schenken müssen, da in ihnen ausbrechende Brände ja des Carbids wegen nicht mit Wasser gelöscht werden können. W.

Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff (D. R. P. Nr. 92810 vom 12. April 1895) von Mehner beruht auf der bekannten Methode der Gewinnung von Ammoniak vermittelst des Luftstickstoffes durch Zusammenbringen von atmosphärischer Luft mit einem glühenden Gemenge von Kohle und Alkali- bezw. Erdalkalisalz, vorzugsweise Carbonat, wodurch sich Cyanalkali bezw. Cyanerdalkali bildet, welches durch Behandlung mit Wasserdampf in Ammoniak und wieder zu verwendendes Alkali- bezw. Erdalkalicarbonat zerlegt wird. In der üblichen Weise ausgeführt, hat dieses Verfahren gewisse Übelstände.

Aus der Notwendigkeit, den Dämpfungsrückstand mit frischer Kohle zu mischen, entsteht ein nicht unbeträchtlicher Aufwand an Zeit und Arbeit. Würde man ferner das zunächst gebildete cyanidhaltige Rohprodukt dem Apparat entnehmen, um es in den Zersetzungsapparat überzuführen, so würde man die einfache Ammoniakfabrikation mit allen Unannehmlichkeiten und Gefahren der Cyanidfabrikation belasten. Aus diesen Gründen wird bei dem vorliegenden Ammoniakverfahren die Entnahme von Cyanid vermieden und überhaupt unmöglich gemacht dadurch, dass das gebildete Cyanid, so lange es überhaupt existiert, innerhalb des Apparates bleibt.

In dem ersten Teile seines neuen Verfahrens bedient sich der Erfinder der an sich bekannten Darstellung von Cyaniden aus Alkali oder Erdalkali (oder deren Carbonaten), Kohle und Stickstoff in einem elektrischen Schachtofen (s. die englische Patentschrift Nr. 6621 vom Jahre 1894 und Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 3388), indem er dessen allmählich nach unten sinkenden Beschickung aus Kohle und Alkalien oder Erdalkalien die Luft von oben zuführt. Die Gase werden aber gemäss der Erfindung samt den gebildeten Cyaniddämpfen hinter der Zone der Elektroden, also noch innerhalb oder dicht unterhalb der Zone höchster Hitze abgeführt und in einen gegen Luftzutritt gesicherten Kühler geleitet, der mit Kohle oder Koks aufgefüllt ist, in welchem sich die Cyaniddämpfe verdichten. Leitet man dann Wasserdampf in den Kühler, wozu dieser an geeigneter Stelle mit Dampfeinlass versehen ist, so wird das Cyanid in Ammoniak und Carbonat zerlegt; ersteres entweicht durch einen hierzu vorzusehenden Abzug, letzteres bleibt im Gemisch mit der Kohle zurück und dient als frische Beschickung für den Reaktionsofen. Zweckmässig ordnet man den Verdichter oberhalb des Reaktionsofens an, so dass man die wie beschrieben erhaltene Beschickung durch ihre Eigenschwere in den Ofen einfallen lassen kann.

Das beschriebene Verfahren hat ausser der Vermeidung der erwähnten Übelstände noch den besonderen Zweck einer vorzüglichen Wärmeökonomie. Die Rohstoffe zur Ammoniakbildung sind sehr billig; kostspielig ist nur die Wärme, welche grösstenteils als elektrische Energie zugeführt wird. Nun ist der zur Temperaturerhöhung nötige Energiebedarf des Kohlenstoffes bei hoher Temperatur gegenüber der niederen sehr gross, wie aus dem seit H. F. Weber bekannten Gang der spezifischen Wärme folgt (Ostwald, Allg. Chemie, 1. Aufl., Bd. I, S. 761). Indem die sehr heissen Produkte der Reaktion über den vorgelegten Koks geleitet werden, wird dort die mitgeführte Wärme zurückgelassen und der Koks kann nach dem Gegenstromprinzip bis nahe an die Reaktionstemperatur vorgewärmt werden, wenn man dafür sorgt, dass der zunächst vom heissen Gasstrom getroffene Theil des Koks oberhalb der Verdichtungstemperatur der Cyanide bleibt und bereits mit regeneriertem Carbonat beladen ist, während die Verdichtung des Cyanids und seine Zersetzung zu Carbonat und Ammoniak erst in den entfernteren Teilen der Vorlage stattfindet.

Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Carbiden. Caro und Frank (D. R. P. Nr. 92587 vom 1. Dezember 1895; Zusatz zum

Patente Nr. 88363 vom 31. März 1895) ändern das früher garantierte Verfahren dahin ab; dass sie an Stelle von freiem Stickstoff chemisch gebundenen Stickstoff anwenden, infolgedessen die Benutzung von Wasserdampf entbehrlich wird. Bei der praktischen Ausführung des im Haupt-Patent gekennzeichneten Verfahrens hat es sich gezeigt, dass die Bildung der Cyanide aus Carbiden auch ohne Mitwirkung von Wasserdampf erfolgen kann. Es wurde nämlich gefunden, dass bei Anwendung von freiem Stickstoff, weil derselbe chemisch sehr inaktiv ist, eine Anregung zur Cyanbildung erfolgen muss, was nach dem Haupt-Patent durch die Gegenwart des Wasserdampfes geschieht. Bei den praktischen Versuchen zeigte es sich aber auch, dass diese Anregung erfolgen kann, wenn man den Stickstoff in statu nascendi einwirken lässt und dass in solchem Falle die Cyanbildung der Anregung durch Wasserdampf nicht bedarf.

Dementsprechend kann man nach vorliegender Erfindung diese Cyanbildung durch Anwendung von gebundenem Stickstoff oewirken, so dass letzterer in statu nascendi zur Thätigkeit gelangt und zur Anregung der Cyanbildung die Benutzung des Wasserdampfes nicht mehr nothwendig wird. So kann man beispielsweise Ammoniakgas in der im Haupt-Patent angegebenen Weise über das betreffende Carbid oder ein Gemisch von Carbiden oder von Carbid mit Alkalien (Oxyd, Hydroxyd, Carbonat etc.) leiten. Es bildet sich Cyanid, wobei Ammoniak in seine Bestandtheile Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Das aus dem Erhitzungsbehälter (Rohr, Retorte) entweichende Gas ist fast reines Wasserstoffgas, das für sich aufgefangen und beliebig verwendet werden kann, so z. B. als Heizungsmaterial für das Verfahren selbst. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$CaC_2 + 2\,NH_3 = Ca(CN)_2 + 3\,H_2.$$

Wendet man z. B. Stickoxyde an, so wird der aus den Stickoxyden abgespaltene Sauerstoff auf einen Teil des angewendeten Carbides oder etwaige Beimengungen oxydierend wirken. Bei der Anwendung des chemisch gebundenen Stickstoffes wird also durch den status nascens des Stickstoffes die ebenfalls die Cyanbildung anregende Gegenwart des Wasserdampfes ersetzt. Letztere ist also nicht Bedingung zum Gelingen des vorliegenden Verfahrens, wenn auch dasselbe dadurch nicht verhindert wird.



ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Über Dymethylpyrazin. F. Ahrens und G. Meissner, Berl. Ber. **30**, 532, 533 (1897). Durch Elektrolyse von 10 g Isonitrosomaceton in 200 g 5 prozentiger Schwefelsäure in einer Thonzelle als Kathodenraum (Kathode Bleiblech), die von gleichprozentiger Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit umgeben war (Anode Platin), mit $D_k = 3 - 7$ A./qdm und 4—6 Volt Spannung bis zur Wasserstoffentwicklung, erhielten Verf. das Ketin (Dimethylpyrazin). H. D.

Synthesen in der Piperidinreihe. F. Ahrens, Berl. Ber. **30**, 533—537 (1897). Durch Elektrolyse von 5 g Nitrospiperidin in 30 prozentiger Schwefelsäure (als Anodenflüssigkeit) erhielt Verf. eine neue Base, die er nach gemachten Reaktionen und Elementaranalysen als ein Diperideïn anspricht. Anodenstromdichte $D_a = 12 - 15$ A./qdm, Spannung 4—5 Volt. Die Reaktion ist so energisch, dass ein Teil der Substanz zu Kohlendioxyd verbrennt. H. D.

Über die Elektrolyse der Trichloressigsäure. K. Elbs und K. Kratz (Journ. pr. Ch. 55 (1897) 502) empfehlen zur Darstellung des von Elbs früher (Journ. pr. Ch. 47 (1893) 104) erhaltenen Trichloressigsäuretrichlormethylesters als Anodenflüssigkeit eine konzentrierte wässrige Lösung eines Gemisches aus ungefähr gleichen Teilen trichloressigsaurem Natrium und trichloressigsaurem Zink, welche unter Anwendung einer Platinanode mit einer Stromdichte von 40—50 A. auf 1 qdm bei Kühlung mit Eiswasser elektrolisiert wird. Jeweils nach einer Viertelstunde wird der in farblosen Krystallen ausgeschiedene Ester abfiltriert und nach dreimaliger Elektrolyse die Anodenflüssigkeit erneuert und die verbrauchte als Kathodenflüssigkeit verwendet; die Ausbeute beträgt auf die angewendete Strommenge berechnet 10%—30% der Theorie.

Der Trichloressigsäuretrichlormethylester schmilzt übereinstimmend mit den Angaben von Anschütz und Emery (Ann. d. Chem. 273, 56) bei 34°; von Wasser wird er nicht gelöst, aber allmählich in lösliche Zersetzungsprodukte umgewandelt, von Alkohol sofort aufgenommen und zersetzt; leicht und unverändert löst er sich in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol.

Die Umsetzung mit Wasser erfolgt im Sinne der Gleichung:



$$CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + H_2O = CCl_3 \cdot COOH + COCl_2 + HCl.$$

Mit wenig, durch Äther verdünntem Alkohol entsteht Trichloressigsäureester und Chlorameisensäureester:

$$CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + 2\,C_2H_5OH = CCl_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + ClCOO \cdot C_2H_5 + 2\,HCl,$$

während beim Erwärmen mit einem Überschusse von Alkohol sekundär der Chlorameisensäureester in Kohlensäureester übergeht:

$$CCl_3 \cdot COO\,CCl_3 + 3\,C_2H_5OH = CCl_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2 + 3\,HCl.$$

Auf eine ätherische Lösung von überschüssigem Anilin wirkt der Ester heftig ein unter Bildung von Diphanylharnstoff neben trichloressigsaurem und salzsaurem Anilin:

$$CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + 6\,C_6H_5NH_2 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + CCl_3 \cdot COOH \cdot NH_2C_6H_5 + 3\,C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Analog erhält man durch Einwirkung des Esters auf p-Toluidin p-Ditolylharnstoff, auf α-Naphtylamin α-Dinaphtylharnstoff. E.



HÜLFSAPPARATE.

Anode. Blackmann, welcher früher schon Magnetit als Anodenmaterial vorgeschlagen hatte, empfiehlt nun (D. R. P. Nr. 92612) das künstlich, z. B. als Schweissofenschlacke, erhaltene Esenoxyduloxyd.

Versuche mit derartigen Elektroden bei der elektrolytischen Zersetzung einer Chlornatiiumlösung zeigten, dass solche Elektroden in den ersten 6 Stunden ungefähr 0,037 % verloren, in den folgenden 6 Stunden dagegen nur 0,01 % und in den dritten 6 Stunden nur noch 0,0005 %. Hieraus ergiebt sich, dass zunächst allerdings die greifbaren Teile der Elektrode gelöst werden, dann aber äusserst schnell die Angreifbarkeit der Elektroden praktisch auf Null reduciert wird. Die eigentlich unbestimmbare Menge von Metallhydroxyd, welche hierbei aus der Elektrode gebildet wird, kann gewünschtenfalls leicht durch einfache Filtration beseitigt werden.

Man kann auch für vorliegende Erfindung Magneteisen und Ilmenit oder andere magnetische Eisenoxyde zusammenmischen und in oder ohne Gegenwart anderer Materialien bezw. Flussmittel schmelzen.

Die Elektroden vorliegender Erfindung brauchen nicht völlig aus der betreffenden Masse zu bestehen; es ist dieses nur für die aktiven, d. h. für die mit dem Elektrolyt in Berührung kommenden Flächen oder Teile nötig; z. B. kann es vorteilhaft sein, als Anode eine Eisenplatte anzuwenden, welche mit einer dichten, durch Guss hergestellten Schicht eines solchen elektrisch leitenden Eisenoxydes überzogen ist.

Die Anwendung der Anoden vorliegender Erfindung ist nicht auf die Elektrolyse von Chlorverbindungen beschränkt; vielmehr können solche Anoden auch für andere Elektrolyte in allen den Fällen angewendet werden, in welchen der elektrolytische Prozess an der Anode eine stark oxydierende Thätigkeit veranlasst.



SPRECHSAAL.

Mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, stellen wir unter obigem Titel einige Spalten dieser Zeitschrift für die Diskussion von Tagesfragen zur Verfügung.

Silber aus Anodenschlämmen.

In dem diesjährigen Heft 3 der Zeitschrift für Elektrochemie, S. 101, wird das Verfahren zur Auslaugung des Silbers aus silberhaltigen Anodenschlämmen, D. R. P. Nr. 91899, mit dem Ziervogelprozesse identifiziert. Es ist hier ein Irrtum untergelaufen: In dem Rohmaterial zum Ziervogelprozesse ist das zu sulfatisierende Silber bekanntlich als Schwefelsilber enthalten (vergl. u. a. Stötzel, Metallurgie I. S. 1108 und S. 1291; Schnabel, Metallhüttenkunde I. S. 765; Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl. S. 220), während die Anodenschlämme — ausser in dem z. Z. kaum in Betracht kommenden Falle, dass Kupfersteinanoden elektrolysiert werden — dasselbe nicht in dieser Form führen.

Bei der Beurteilung von Prozessen ist es nicht gleichgültig, ob man zur Erzeugung einer bestimmten Substanz von verschiedenen Rohmaterialien ausgeht.

E. Hasse, Kgl. Hütteninspektor.

Wir bringen die Auseinandersetzung des Herrn Hütteninspektor Hasse hiermit gern zur Kenntnisnahme der verehrten Leser, ohne jedoch ein Wort von dem in genanntem Referate ausgesprochenen Urteile zurückzunehmen; der Unterschied zwischen den Rohmaterialien des ursprünglichen Ziervogel-Prozesses und seiner Neuanwendung auf Anodenschlämme war uns wohl bewusst. Red.

Calciumcarbid und Phosphor.

Nr. 24 der Zeitschrift für Elektrochemie bringt auf Seite 550 nach dem Journal de Pharmacie et de Chemie 1897, 3, ein Referat über das Joudrain'sche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Calciumcarbid und Phosphor. Für dieses Verfahren sind bereits im Jahre 1895 (von Albert Frank jr. und Dr. H. Hilbert) Patente in allen bedeutenderen Industrieländern nachgesucht und erteilt worden. Beispielsweise datiert das deutsche Patent vom 19. September 1895. Das belgische Patent für Frank und Hilbert wurde Ende 1895

erteilt; das von Joudrain wurde im Juli 1896 angemeldet. Die von Borchers mitgeteilte Beobachtung betreffs Reduktion von Thomasschlacke haben die Herren bei ihren Arbeiten ebenfalls bestätigt gefunden.

Dr. A. Frank-Charlottenburg.



NEUE BÜCHER.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektricitätslehre. Von dem bekannten im Verlage von Julius Springer, Berlin, erscheinenden Vierteljahresberichte erhielten wir nach dem 2. Hefte des 9. Jahrganges (1895), bearbeitet von Dr. K. Strecker, soeben das 1. Heft des 11. Jahrganges (1897), bearbeitet von Dr. K. Kahle. Es ist erfreulich, dass auf diese Weise die Ausgabe des allgemein anerkannten Berichtes beschleunigt wird. Ohne Zweifel wird der Wert des Werkes dadurch wesentlich gesteigert werden. W. B.

Physikalisches Praktikum. Von Eilhard Wiedemann-Erlangen und Hermann Ebert-Kiel. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1897. — Preis 9 Mark.

Dass sechs Jahre nach dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes heute schon die III. Auflage desselben herausgegeben werden musste, ist ein Beweis für die Anerkennung, welche es gefunden hat und auch wohl verdient. Das Buch ist in erster Linie für den Anfänger, dann aber auch besonders für den Chemiker bestimmt, dem wir es angelegentlichst empfehlen können. W. B.

Grundzüge der Wechselstrom-Technik. Von Prof. Dr. Richard Rühlmann. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig, 1897.

In der bekannten, leichtfasslichen Darstellungsweise behandelt der Herr Verfasser im Anschluss an seine „Grundzüge der Elektrotechnik der Starkströme“ auch die „Elektrotechnik der Wechsel- und Mehrphasenströme“, die wir hiermit bestens empfehlen wollen. W. B.

In der **Sammlung elektrotechnischer Vorträge**, herausgegeben von Prof. Dr. Ernst Voit, verlegt von Ferd. Enke, Stuttgart, erschien als 3. Heft des I. Bandes eine sehr lesenswerte Abhandlung von Prof. Dr. K. Feussner über die **Ziele der neueren elektrotechnischen Arbeiten der physikalisch-technischen Reichsanstalt.** W. B.

Die **Frankfurter Metallgesellschaft** und **Metallurgische Gesellschaft A.-G.** geben schon seit einigen Jahren statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel und Aluminium sowie metallurgisch-technische Berichte heraus, von denen der letzte die Jahre 1895 und 1896 behandelt. Die frühzeitige Veröffentlichung besonders der statistischen Zahlen verdient ganz besonders anerkannt zu werden, da die üblichen Statistiken erst weit später erscheinen. Selbst wenn einige Zahlen deswegen nur schätzungsweise angegeben werden konnten, so ist doch zu erwarten, dass die Schätzungen der genannten Gesellschaft der Wirklichkeit sehr nahe kommen. Für den Elektrometallurgen werden diese Berichte daher von hohem Interesse sein. W. B.

Ein geschmackvoll ausgeführter und geschickt zusammengestellter **„Elektrotechniker's Notizkalender für 1897/98“**, erschienen im Verlage von Schulze & Co., Leipzig, bildete eine Festgabe zur V. Jahresversammlung des Verbandes deutscher Elektrotechniker im Juni 1897 in Eisenach. Er ist noch zum Preise von 1 Mk. zu beziehen. W. B.

Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Von Dr. Jovan P. Panactović. Verlag von Ambrosius Barth, Leipzig. Preis 3,60 Mk.

Der Herr Verfasser macht den Versuch, die Litteratur über diese Gegenstände zu sammeln und zu sichten. Er hat allerdings manches Wichtige übersehen, doch wird die vorliegende Schrift dem Interessenten die unangenehme Arbeit des Durchsuchens von Zeitschriften und Patentlisten wesentlich erleichtern und sich daher recht nützlich erweisen. Die schon recht stark angewachsene Patentlitteratur hat ganz besondere Berücksichtigung gefunden. W. B.

Die isolierten elektrischen Leitungsdrähte und Kabel. Von Hugo Wietz. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig, 1897. Preis 7 Mk.

Das Buch behandelt in kurzer übersichtlicher Darstellungsweise die Eigenschaften, Fabrikation und Verlegung isolierter Drähte und Kabel, sowie die elektrischen Erscheinungen und Messungen an solchen Leitungen. W. B.

Haustelegraphie. Von P. Jenisch. Verlag von Max Rockenstein, Berlin, 1897.

Eine vom praktischen Standpunkte aus recht gut veranlagte, gemeinfasslich geschriebene Anleitung zur Einrichtung von elektrischen Haustelegraphen-, Telephon- und Blitzableiteranlagen. W. B.



AUS DEN BIS JETZT EINGELAUFENEN WINTER-VORLESUNGSVERZEICHNISSEN DER HOCHSCHULEN MIT DEUTSCHER UNTERRICHTSSPRACHE.

Zur Erleichterung der Beantwortung zahlreicher Anfragen aus dem Leserkreise unserer Zeitschrift, auf welchen unserer Hochschulen man der Elektrochemie besondere Pflege angedeihen lässt, bezw. welche unserer Hochschulen sich für den Elektrochemiker zu kürzerem oder längerem Besuche empfehlen, bringen wir in Nachstehendem Auszüge aus den Vorlesungsverzeichnissen für das kommende Wintersemester, soweit uns solche auf unser Ansuchen hin zugesandt worden sind.

Von den Vorlesungen und Übungen der Universitäten haben wir nur diejenigen über Physik und Chemie berücksichtigt, da hieraus schon zur Genüge ersichtlich sein wird, wo für Elektrochemie besonders gesorgt wird, und es ist ja



selbstverständlich, dass an solchen Universitäten auch den Hilfswissenschaften Rechnung getragen worden ist.

Für Studierende der Elektrochemie auf Universitäten dürften folgende Vorlesungen und Übungen in erster Linie in Frage kommen:

1. Chemie: Anorganische und Organische Experimentalchemie, Physikalische Chemie und Elektrochemie. Übungen im chemischen Laboratorium (analytische Chemie, Darstellung einiger organischer Präparate). Übungen im physikalisch-chemischen Laboratorium (elektropräparatives Praktikum, Elektro-Analyse, Wissenschaftliche Arbeit).

2. Physik: Experimentalphysik, Prinzipien der Elektrotechnik, wenn möglich auch Grundzüge der theoretischen Physik. Übungen im physikalischen Laboratorium.

3. Mathematik: Analytische Geometrie, Differential- und Integralrechnung, analytische Mechanik, eventuell auch Differentialgleichungen und Funktionentheorie.

I. Universitäten.

Basel.

Hagenbach-Bischoff: Experimentalphysik. Die physikalischen Konstanten. — Piccard: Organische Chemie. Chemisches Praktikum. — Von der Mühl: Mathematische Physik. Mathematisch-physikalische Übungen. Analytische Mechanik. Nietzki: Organische Chemie. Praktikum. Organische Farbstoffe. Chemisches Kränzchen. — Kahlbaum: Physikalisch-chemisches Praktikum. Allgemeine physikalische Chemie. — Kreis: Technisch-analytisches Praktikum. — Rupe: Organische Synthesen. — Veillon: Experimentalphysik, Repetitorium. — Fichter: Anorganische Chemie, Repetitorium. Organisch-chemisches Kolloquium.

Berlin.

von Bezold: Geschichte der Physik. — van't Hoff: Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie. — Krigar-Menzel: Absolutes Maasssystem. — Du Boys: Physikalische Maasse und Messungen. Angewandte Physik. — Warburg: Experimentalphysik. Mathematische Ergänzungen zur Experimentalphysik. Praktische Übungen. — Glan: Elemente der theoretischen Physik. Theoretische Bewegungslehre. Praktische Übungen. — Planck: Theoretische Physik. Übungen in der analytischen Mechanik. — Pringsheim: Interferenz und Polarisation des Lichts. — Rubens: Strahlung. — Neesen: Theorie der Wärme. — Weinstein: Theorie der Elektricität und des Magnetismus nach Faraday und Maxwell. — Wesendonck: Elektrische Entladungen. — Blasius: Praktische Übungen. — Raps: Anwendungen der Elektricität. — Arons: Anwendung der Differential- und Integralrechnung auf physikalische und chemische Aufgaben. — Fock: Einleitung in die Chemie und Physik. — Landolt: Allgemeine und physikalische Chemie. Praktische Übungen. Physikalisch-chemische Arbeiten. — Will: Geschichte der Chemie. Technische Chemie. — Rimbach: Geschichte der Chemie. — Jahn: Einleitung in die theoretische Chemie. Physikalisch-chemische Arbeiten. Elektrochemie. — Schneider: Bestimmung der Atomgewichte. — Reissert: Stereochemie. — Fischer: Anorganische Experimentalchemie. Praktische Übungen. — Pinner: Anorganische Experimentalchemie. — Friedheim: Ausgewählte Kapitel der anorganischen Chemie. — Liebermann: Organische Experimentalchemie. Praktische Übungen. — Gabriel: Synthetische Methoden der organischen Chemie. Qualitative Analyse. Organische Chemie, Kolloquium. Praktische Übungen. — Wohl: Kohlehydrate. — Traube: Alkaloide. — Tiemann: Aromatische Verbindungen. — Schotten: Tierische Sekrete. — Harries: Hydrierte cyklische Verbindungen. — Hayduck: Gährungschemie. — Marckwald: Analytische Chemie. — Friedheim: Qualitative und quantitative Analyse. Anwendungen der Elektrolyse in der chemischen Technik und Metallurgie. Kolloquium über anorgan. Chemie. — Biedermann: Technische Chemie. — Wichelhaus: Chemische Technologie. — Rosenheim: Kolloquium über die neuesten Arbeiten in der anorganischen Chemie. Anorganisch-chemisches Praktikum.

Bern.

Forster: Experimentalphysik. Theoretische Optik. Repetitorium der Physik. Praktikum. — Gruner: Mechanik. Mathematische Physik. — Kostanecki: Aromatische Verbindungen. Organische Farbstoffe. Repetitorium. Praktikum. — Tambor: Organische Chemie. Repetitorium und Besprechung von Laboratoriumsarbeiten.

Breslau.

Meyer: Experimentalphysik. Kapillaritätserscheinungen. — Heydweiller: Elektrostatik und Magnetismus. Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium. — Meyer und Heydweiller: Praktische Übungen. — Meyer: Übungen im mathematisch-physikalischen Seminar. — Ladenburg: Organische Experimentalchemie. Praktische Übungen. — Ahrens: Elektrochemie. Praktische Übungen. — Ladenburg: Kolloquium für Geübtere.

Graz.

Pfaundler: Experimentalphysik. Physikalische Übungen. — Wassmuth: Mechanik starrer Körper. Mathematisch-physikalische Übungen. — Subic: Mechanische Wärmetheorie. — Czermak: Spektralanalyse. Akustik. Physikalische Übungen. — Streintz: Thermodynamik. — Skraup: Allgemeine und anorganische Experimentalchemie. Chemisches Praktikum. Chemisches Konversatorium.

Greifswald.

Richarz: Experimentalphysik. Mathematische Ergänzungen zur Experimentalphysik. Elektricitätstheorie und Hydrodynamik. Besprechungen über neuere physikalische Arbeiten. Physikalische Übungen. Leitung selbständiger Untersuchungen. — Limpricht: Chemie, II. Teil. Auserlesene Kapitel der anorganischen Chemie. Chemisches Praktikum. — Schwanert: Analytische Chemie. Chemisches Praktikum. — Biltz: Physikalisch-chemische Methoden in ihrer Anwendung im chemischen Laboratorium. Übungen in elektrotechnischer Analyse. Kolloquium.

Halle-Wittenberg.

Dorn: Experimentalphysik. Theorie der Elasticität. Physikalisches Laboratorium. — Schmidt: Theoretische Physik. Elektrotechnik. Physikalische Messmethoden. — Erdmann: Atomlehre. Allgemeine theoretische und physikalische Chemie. — Volhard: Experimentalchemie, I. Teil. Anorganische



Chemie. Kolloquium. Praktische Übungen im chemischen Laboratorium. — Vorländer: Aromatische Verbindungen. — Döbner: Laboratorium.

Heidelberg.

Quincke: Experimentalphysik. Praktische Übungen und wissenschaftliche Untersuchungen im physikalischen Laboratorium. Praktikum. — Lenard: Theoretische Physik. Physikalisches Praktikum. — Precht: Theorie der optischen Instrumente. Photographische Übungen. — Eisenlohr: Theoretische Optik. — Horstmann: Thermochemie. Physikalisch-chemische Theorien. — Brühl: Organische Chemie. Praktische Übungen. — Kraft: Organische Chemie. Praktische Übungen. — Jannasch: Quantitative Analyse. Gasanalytisches Praktikum. Praktische Übungen im akademischen Laboratorium. — Gattermann: Benzolderivate. Praktische Übungen im akademischen Laboratorium. — Auvers: Stereochemie. — Knövenagel: Qualitative Analyse. Hydroaromatische Verbindungen. Praktische Übungen im akademischen Laboratorium. — Schmidt: Chemische Technologie. Metallurgie des Eisens.

Innsbruck.

Exner: Mathematische Physik. Seminar für mathematische Physik. — Radakovic: Kinetische Gastheorie. — Klemencic: Experimentalphysik. Praktische Übungen. — Senhofer: Anorganische Chemie. Analytische Chemie. Praktische Übungen.

Jena.

Winkelmann; Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. Physikalische Spezialuntersuchungen. — Knorr: Experimentalchemie II. Organische Chemie. Chemisches Praktikum. — Wolff: Analytische Chemie. Elektrolyse. Elektrolytisches Praktikum. — Straubel: Grundlagen der Elektricitätslehre. Physikalisches Praktikum.

Kiel.

Ebert: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. — Weber: Theoretische Physik. Elektrische Messmethoden. Physikalische Messungen und Untersuchungen. Kolloquium. — Karsten: Kolloquium. — Claisen: Organische Experimentalchemie. Ausgewählte Kapitel der Chemie. Chemisches Praktikum. — Rügheimer: Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiet der physikalischen Chemie. — Stöhr: Organische Basen. — Berend: Synthetische Methoden der organischen Chemie. Technologische Exkursionen.

Münster.

Hittorf: Mechanische Theorie der Wärme. — Salkowski: Organische Chemie. Über die Metalle. Praktische Übungen im Laboratorium. — Ketteler: Experimentalphysik. Praktische Übungen. — Kassner: Chemische Technologie.

Rostock.

Matthiessen: Experimentalphysik. Praktische Übungen. Physikalisches Seminar. — Michaelis: Organische Chemie. Chemische Übungen im Laboratorium. — Störmer: Analytische Chemie. Repetitorium der anorganischen Chemie.

Strassburg.

Fittig: Allgemeine Experimentalchemie, anorganischer Teil. Chemische Übungen und Untersuchungen im Laboratorium. — Braun: Experimentalphysik. Physikalische Übungen. Wissenschaftliche physikalische Arbeiten. Physikalisches Praktikum. Rose: Chemische Technologie der Metalloide. — Cantor: Kinetische Theorie der Gase.

Tübingen.

Oberbeck: Experimentalphysik. Praktisch-physikalische Übungen. Leitung selbständiger Untersuchungen. Physikalisches Kolloquium. — Waitz: Theorie der Elektricität und des Magnetismus. Übungen zur Theorie der Elektricität. von Pechmann: Anorganische Experimentalchemie. Praktische Übungen im chemischen Laboratorium. — von Hüfner: Organische Chemie. Physiologisch-chemische Arbeiten. — Buchner: Maassanalyse. Praktische Übungen im chemischen Laboratorium. — Küster: Allgemeine Methoden der Darstellung und Charakteristik organischer Verbindungen. Praktisch-chemische Übungen. — Bülow: Carbocyklische und heterocyktische Verbindungen. Ausgewählte Kapitel aus der chemischen Technologie.

II. Technische Hochschulen.

Berlin (Charlottenburg).

Abteilung für Chemie und Hüttenkunde:

Brand: Entwerfen von Hütten- und Aufbereitungsanlagen. — Jurisch: Entwerfen von chemischen Anlagen. — von Knorre: Analytische Chemie. Praktische Arbeiten im elektrochemischen Laboratorium. Allgemeine Elektrochemie und Anwendung der Elektrolyse in der chemischen Industrie. Technische Gasanalyse. — Liebermann: Organische Chemie. Kolloquium über Themata aus der organischen Chemie. Praktische Arbeiten im organischen Laboratorium. — Rüdorff: Experimentalchemie. Praktische Arbeiten im anorganischen Laboratorium. — Traube: Physikalische Chemie. Thermochemie. — H. W. Vogel: Photochemie. Spektralanalyse. Photographische Übungen. Spektralanalytische Übungen. Beleuchtungswesen und Farbenlehre. — Weeren: Allgemeine Hüttenkunde. Praktische Arbeiten im metallurgischen Laboratorium. Allgemeine Probierkunde. — Witt: Chemische Technologie II. — Farbstoffe, Bleicherei, Färberei, Zeugdruck. Praktische Arbeiten im technologischen Laboratorium. — Brand: Gewinnung der Edelmetalle. Elektrolytische Metallgewinnung. — Hecht: Ausgewählte Kapitel der Thonindustrie mit Exkursionen. Baumaterialienkunde. Jurisch: Ammoniaksodafabrikation. — Kühling: Repetitorium der organischen Chemie. — Schoch: Bausteine und Mörtel. — Stavenhagen: Analytische Chemie. — Täuber: Theerfarbstoffe. — Wolffenstein: Alkaloide und Pyridinreihe. Die synthetischen Reaktionen der organischen Chemie in praktischer Ausführung.

Braunschweig.

Studienplan.

I. Jahr. Wernicke: Mechanik. — Weber: Experimentalphysik. — Kloos: Mineralogie. — Lüderssen: Volkswirtschaftslehre. — Otto: Unorganische Experimentalchemie. — Blasius: Allgemeine Botanik. Pflanzenanatomie und -Physiologie.



II. Jahr. Kloos: Geologie. — Lüdicke: Allgemeine mechanische Technologie. — Meyer: Technische Chemie. — Müller und Tröger: Analytische Chemie. — Biehringer: Stöchiometrische Rechnungen. — Beckurts, Maassanalyse. — Rössing: Theoretische Chemie. — Tröger: Benzolderivate.

III. Jahr. Mente: Beschreibende Maschinenlehre. — Meyer: Chemie der künstlichen organischen Farbstoffe. — Müller: Metallurgie. Technisch-chemische Analyse. — Biehringer: Chemisch-technische Rechnungen. — Otto: Gerichtliche Chemie. — Beckurts: Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

Clausthal (Bergakademie).

Hampe: Allgemeine Chemie. Quantitative chemische Analyse, Praktikum. Qualitative chemische Analyse, Vortrag und Praktikum. — Hoppe: Maschinenlehre und Maschinenbau. Mechanik. — Biewend: Eisenhüttenkunde. Probierkunst. Lötrohrprobieren, Vortrag und Übungen. — Schnabel: Allgemeine Hüttenkunde. Brennmateriallehre. Chemische Technologie. — Klockmann: Allgemeine Geologie. Mineralogie. Mineralogisches Praktikum. Versteinerungskunde. Lagerstättenlehre. — Gerland: Physik. Physikalisches Praktikum. Elektrotechnik. — N. N.: Darstellende Geometrie. Trigonometrie. Algebra und Analysis. Analytische Geometrie der Ebene. Differential- und Integralrechnung. — Meinecke: Maschinenzeichnen. Entwerfen von Berg- und Hüttengebäuden. — Sympher: Nationalökonomie und Gewerbestatistik.



AMTLICHE BEKANNTMACHUNGEN.

Durch den Staatshaushaltsetat für 1. April 1897/98 ist bestimmt worden, dass von den an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin vorhandenen Staatsstipendien für die Abteilungen für Architektur und für Bau-Ingenieurwesen, sowie von den Regierungsstipendien für die Abteilungen für Maschinen-Ingenieurwesen, für Schiff- und Schiffsmaschinenbau und für Chemie und Hüttenkunde ein Drittel für die Technischen Hochschulen zu Hannover und Aachen verwendet werden soll. Im Anschluss hieran hat der vorgesetzte Herr Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten mittels Erlasses vom 3. Juni 1897 angeordnet, dass die Verleihungsvorschläge bezüglich der vorgenannten Regierungsstipendien, die bisher von den Königlichen Regierungen auszugehen hatten, fortan von Rektor und Senat zu machen sind.

Bemerkt wird noch, dass dem Herrn Minister hinfort für alle staatlichen Stipendien diesseits nur solche Bewerber vorgeschlagen werden dürfen, welche mindestens ein einjähriges Studium hinter sich haben.

— Der Dozent der Technischen Hochschule zu Berlin, Regierungsrat Professor Dr. von Buchka, ist zum Mitgliede des Kollegiums der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde ernannt worden.

— Dem Privatdozenten bei der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin, Professor Dr. W. Wedding, sind die von ihm bisher abgehaltenen kleineren Vorlesungen aus dem Gebiete der Elektrotechnik und zwar:

a) ein 2 stündiges encyklopädisches Kolleg für Schiffbauer und Bau-Ingenieure (im Winter),
b) ein 1 stündiges Kolleg über Telegraphie für Bau-Ingenieure (im Sommer),
c) ein 2 stündiges Jahreskolleg über elektrotechnische Messkunde,
d) ein 2 stündiges, einsemestriges Kolleg über elektrische Anlagen und Betriebe,
e) ein 2 stündiges, einsemestriges Kolleg über Beleuchtungstechnik

vom 1. April 1897 ab remuneratorisch übertragen worden, wodurch derselbe in die Reihe der Dozenten eingerückt ist.

— Dem Privatdozenten bei der Technischen Hochschule zu Berlin, Dr. Traube, ist die durch den Staatshaushaltsetat für 1./4. 1897/98 bewilligte Dozentenstelle für physikalische Chemie vom 1. April 1897 ab mit der Verpflichtung übertragen worden,

im Wintersemester ein zweistündiges Kolleg über physikalische Chemie

und im Sommersemester ein dreistündiges Übungskolleg auf demselben Gebiete, sowie ein zweistündiges Kolleg über Thermochemie abzuhalten.



PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 6. Juli 1897:
King, Akkumulator. Nr. 586044.
Sully, Element. Nr. 585854 und 585855.
Pullen, Reversibles Primärelement. Nr. 585699.
Kellner, Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 585959.
Samiels, Akkumulator. Nr. 585853.

Am 13. Juli 1897:
Fletcher, Apparat zur Raffination von Kupfer und anderen Metallen. Nr. 586171.
Hulin, elektrolytische Zersetzung von Lösungen. Nr. 586236.
Manhes, Nickel. Nr. 586289.
Brewer, Verarbeitung von sulfidischen Zinkerzen. Nr. 586159.

Am 20. Juli 1897:
Heath, Ofen. Nr. 586686 und 586687.
Patten, Ofen. Nr. 586822 und 586824.
Mc. Elroy, Erhitzer. Nr. 586615.
Bossard, Fällapparat. Nr. 586894.
Kellner, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. Nr. 586729.

Am 27. Juli 1897:
de Chalmot, Ofen. Nr. 587182.
Burfeind, Verarbeitung von Gold- und Silbererzen. Nr. 587179.
Turner, Verarbeitung sulfitischer Silbererze. Nr. 587128.



Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 2. August 1897:

Erlacher u. Besso, Schaltungsweise für Sammelbatterien mit aus Zellengruppen und Einzelzellen bestehenden Zuschaltezellen. E. 5339 vom 15. 4. 97. — Kl. 21.

Am 5. August 1897:

Dupré, Verfahren zum Auslaugen von Gold und Silber aus Golderzen und Goldrückständen. D. 8125 vom 16. 3. 97. — Kl. 40.

Schwarz u. Weishut, Verfahren zur Gewinnung von Ferromangan oder Kupfermangan aus geschwefelten Eisen- oder Kupfererzen. Sch. 12046 vom 9. 11. 96. — Kl. 40.

Am 12. August 1897:

Nithack, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff. N. 3826 vom 17. 7. 96. — Kl. 75.

Am 19. August 1897:

Maschinenfabrik E. Franke, Giessform für Akkumulatoren. M. 13833 vom 13. 3. 97. — Kl. 31.

Am 23. August 1897:

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der labilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe. C. 6238 vom 9. 5. 96. — Kl. 12.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Dastellung von Alkaminen der cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. C. 6453 vom 19. 11. 96. — Kl. 12.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung von stabilen cyclischen Basen der Acetonalkaminreihe. C. 6651 vom 9. 5. 96. — Kl. 12.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung von isomeren unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe. H. 17314 vom 9. 5. 96. — Kl. 12.

Franke, Maschine zum Füllen von Akkumulatorenplatten. F. 9274 vom 14. 8. 96. — Kl. 21.

Am 30. August 1897:

Caro und Frank, Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen. C. 6085 vom 31. 12. 95. — Kl. 12.

Patenterteilungen.

Erteilt am 2. August 1897:

Pollak, Verfahren zum Giessen von porösem Metall, insbesondere für Akkumulatorplatten. Nr. 94004 vom 8. 5. 96. — Kl. 31.

Am 16. August 1897:

Petschow, Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. Nr. 94114 vom 8. 12. 96. — Kl. 12.

Am 23. August 1897:

Majert, Gitterplatte für elektrische Sammler. Nr. 94138 vom 13. 8. 96. — Kl. 21.

Fuchs, Primärelement mit filterartigem Behälter für den Depolarisator. Nr. 94140 vom 28. 11. 96. — Kl. 21.

de Rufz de Lavison, Galvanische Batterie mit Luftdepolarisation. Nr. 94141 vom 11. 2. 97. — Kl. 21.

de Contades, Behälter zur Aufnahme der positiven Elektrode von Sammelbatterien. Nr. 94167 vom 9. 1. 97. — Kl. 21.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Brüderstrasse 34, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. September einschliesslich) zu erheben.

Nr. 537. Lohmann, Friedrich, Elektrochemiker, Essen a. R., Heinickestrasse 61.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 598. Ladenburg, Geheimer Regierungsrat Professor Dr., Breslau.

Nr. 599. Pauli, Dr. Heinrich, Berlin N.W., Friedrichstr. 106.

„ 600. Zelinsky, Professor Nikolaus, Moskau, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Adressenänderungen.

Nr. 472. Philips, jetzt: Zaltbommel in Holland.

„ 452. Hertlein, jetzt: Höchst a. M., Farbwerke.

Wieder hat der Tod ein hervorragendes Mitglied unserer Gesellschaft entrissen. Am 8. August verschied plötzlich

Herr Geheimrat **Victor Meyer**, Professor in Heidelberg,

dessen Arbeiten ihm ein dauerndes Andenken bei den Fachgenossen sichern.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Duisburg** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 6. 20. September 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

VERSUCHE, DIE BEI DER ELEKTROLYTISCHEN TRENNUNG VON METALLEN AUSGESCHIEDENEN METALLMENGEN DURCH EINEN ELEKTRICITÄTSZÄHLER ZU MESSEN.[1]

Von *H. Danneel.*

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)



In einer Arbeit: „Über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen"[2]) hat Freudenberg gezeigt, dass es möglich ist, auf die verschiedenen elektrolytischen Zersetzungsspannungen der Metallsalze eine für die meisten Zwecke genügend genaue analytische Methode für Metallbestimmungen in Salzgemischen zu begründen. Elektrolysiert man z. B. ein Gemisch von Kupfernitrat und Silbernitrat in saurer Lösung, und wendet eine Badspannung an, grösser als die Zersetzungsspannung des Silbersalzes in saurer Lösung (0,7 Volt), jedoch kleiner als diejenige des Kupfersalzes (1,4 Volt), so gelingt es, das Silber quantitativ auszufällen, ohne dass sich das Kupfer niederzuschlagen vermöchte. Das Ende der Analyse wird durch qualitative Prüfung einer Probe des Elektrolyten auf Silber festgestellt. Da die Zersetzungsspannungen der verschiedenen Metallsalze im allgemeinen nicht so weit auseinander liegen, wie in eben erwähntem Falle, so hat man wegen der Polarisation nur sehr geringe arbeitleistende Spannung und Stromstärke zur Verfügung. Die Analysen nehmen infolgedessen sehr viel Zeit in Anspruch, ein Umstand, der der allgemeinen Einführung dieser Methode in die Technik hindernd imwege stehen wird.

Schon Kiliani,[1]) der früher als Freudenberg Silber und Kupfer nach gleichem Prinzip trennte, jedoch in neutraler Lösung, hat bei seinen Beobachtungen gefunden, dass man an einem eingeschalteten Galvanometer den Verlauf der Analyse verfolgen kann, dessen Ausschlag wegen der sich verringernden Konzentration der sich an der Stromleitung beteiligenden Ionen allmählich fällt und auf Null zurückgeht, wenn kein Silber mehr in der Lösung vorhanden ist. Dieses Verhalten des Galvanometers legt nahe, das Verschwinden des Ausschlages als Reagens auf das Vorhandensein von Silber anzunehmen. Weiter scheint dadurch die Möglichkeit

[1]) Auszug aus der Dissertation „Studien zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen nach dem Faraday'schen Gesetz." Göttingen 1897.

[2]) Ztschr. phys. Chem. 12, 97, 1893.

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung (1883).

gegeben zu sein, die Menge des niedergeschlagenen Metalls durch einen geeigneten Elektricitätszähler, z. B. ein Silbervoltameter oder dergl., nach dem Faraday'schen Gesetz zu bestimmen. Abgesehen davon, dass man für das Silbervoltameter eine für die Wägungen bequemere Anordnung schaffen kann (bei Anwendung eines mechanischen Elektricitätszählers würden sich die Wägungen ganz vermeiden lassen), so würde schon bei Anwendung des ersteren dadurch ein grosser Vorteil geschaffen werden, dass die für die weitere Analyse des Elektrolyten unbequeme Flüssigkeitsvermehrung durch Auswaschen des Niederschlages und das oft mit Verlusten verbundene Eindampfen vermieden würde. Auf Veranlassung von Le Blanc hat Freudenberg diese Idee zu verwirklichen gesucht, hat aber gefunden, dass die Angaben des Silbervoltameters im Vergleich zu dem im Bade niedergeschlagenen Silber stets (in den angeführten Beispielen um 4—5 %) zu hoch ausfielen. Leider fehlen die Angaben, bis zu welchem Zeitpunkt er analysiert hat, und ob er Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt hat.

Herr Professor Nernst schlug mir nun vor, zu versuchen, ob sich nicht Bedingungen würden ausfindig machen lassen, unter denen diese Fehler vermieden würden.

Bei derartigen Versuchen kommen in erster Linie nur solche Metalle in Frage, deren Salze leichter zersetzbar sind als die betreffenden Säuren, und das sind Zinn, Arsen, Antimon, Kupfer, Mangan, Blei, Thallium, Quecksilber, Silber, Gold, Platin. Natürlich bezieht sich diese Zusammenstellung nur auf die bei Analysen gebräuchlichen Bedingungen, vor allem bei Atmosphärendruck, da sich bei verschiedenen Drucken die Zersetzungsspannungen der gasliefernden Elektrolyte in dem Sinne verschieben, dass sie bei höheren Drucken grösser werden. Blei, Mangan und Thallium fallen, wie bekannt, an der Kathode gar nicht, oder doch keinesfalls äquivalent aus, da sie durch die Elektrolyse an der Anode zu Superoxyd oxydiert werden.

Über die äquivalente Ausfällung der anderen genannten Metalle ist bisher nicht viel veröffentlicht worden, nur verhältnismässig wenig Versuche (s. w. u.) sind zwecks Atomgewichtsbestimmung gemacht, diese aber zum grössten Teil mit löslichen Anoden; oder bei Anwendung unlöslicher Elektroden sind die Versuche nicht so weit durchgeführt worden, dass die Konzentration des Metallsalzes im Elektrolyten stark verringert wurde. Am geeignetsten für voltametrische Bestimmungen, also ohne Nebenreaktionen ausscheidbar, sind bisher die Metalle Silber und Kupfer befunden. Mit löslichen Anoden fallen beide Metalle in etwas saurer Lösung ihrer salpetersauren Salze sehr genau nach dem Faraday'schen Gesetz aus. Wegen dieser Eigenschaft der beiden Metalle, und weil die Zersetzungsspannungen ihrer salpetersauren Salze in saurer Lösung sehr weit auseinander liegen (0,7 bis 1,4 Volt), wählte ich diesen einfachsten Fall für meine Versuche. Es zeigte sich jedoch im Laufe derselben, dass die Abscheidung auch dieser Metalle nicht mehr äquivalent ist, wenn man mit sehr geringen Konzentrationen arbeitet, wozu man bei der quantitativen Analyse gezwungen ist, bei der es sich darum handelt, auch die letzten Spuren des Metalles auszufällen.

§ 1. Elektricitätszähler (Voltameter).

Als Elektricitätszähler bediente ich mich eines Voltameters, da meines Wissens bisher für geringe Elektricitätsmengen kein brauchbarer mechanischer Elektricitätszähler existiert. Für grössere Stromdichten wurde das Kupfervoltameter benutzt, in der Form, wie es von Oettel vorgeschlagen ist (aus mit Alkohol versetzter Sulfatlösung). Bei Stromdichten bis zu $D_k = 1{,}5$ A./qdm fällt Kupfer aus dieser Lösung noch gut aus. Genauer wegen des grösseren Äquivalentgewichtes des Silbers ist das Silbervoltameter, das ich bei den meisten Versuchen verwandte. Da jedoch das Silber bei kleinen Stromdichten sehr zur Dendritenbildung neigt, die beim Auswaschen leicht abfallen, so wandte ich bei mehreren Versuchen teils ein Jodvoltameter, teils ein Quecksilbervoltameter an.

Jod ist von Herroun[1]) in Vorschlag gebracht worden. Als Lösung dient eine 10—15 prozentige Zinkjodidlösung. Ein Platinblech als Anode befindet sich auf dem Boden eines Becherglases; die Kathode ist ein amalgamierter Zinkstab, in Pergamentpapier eingehüllt. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung titriert. — Die von mir zur Prüfung des Jodvoltameters benutzte $Na_2S_2O_3$-Lösung war 0,1 normal, so dass durch Verbrauch von 10 ccm der Titrierlösung bei Anwesenheit von 0,12654 g Jod der Farbenumschlag eintrat. Es seien die Resultate einiger Versuche (Vergleich mit dem Silbervoltameter) hier wiedergegeben. In folgender Tabelle ist m das Gewicht des ausgeschiedenen Silbers,

[1]) Phil. Mag. [5] 40, 91, (1896).



v die zur Titrierung des Jods verbrauchte Thiosulfatlösung.

m	$\frac{m}{107,66}$	v	Differenz
0,0784	7,28	7,3	+ 0,27 %
0,2398	22,27	22,1	— 1 „
0,1958	18,2	18,1	— 0,6 „
0,3674	34,1	34,2	+ 0,3 „

Wie man sieht, würde sich das Jodvoltameter wegen der Bequemlichkeit der Handhabung zu technischen Messungen sehr wohl eignen.

Der Vollständigkeit halber sei hier ein Titriervoltameter von Kistiakowsky[1]) erwähnt, der Silber als Anode, Platin als Kathode in einer Bürette benutzte, die zu $^2/_3$ mit 5 prozentiger Zinknitratlösung, darüber mit verdünnter Salpetersäure mit geringerem spezifischen Gewicht gefüllt war. An der Anode ging Silber in Lösung, an der Kathode schied sich Wasserstoff aus; ersteres wurde titrimetrisch bestimmt.

Ein Quecksilbervoltameter ist u. a. von W. v. Bolton[2]) vorgeschlagen. Verfasser stellte die *Hg*-Elektroden in thonpfeifenförmigen Glasgefässen in einem Becherglase übereinander. Die Lösung war eine 0,1 normale Merkuronitratlösung. Das Quecksilber wurde durch eine mit Filtrierpapier ausgelegte Glasrinne in ein Wägefläschchen gegossen und, so getrocknet, zur Wägung gebracht. Der Vorzug des Quecksilbervoltameters beruht auf dem hohen Äquivalentgewicht des Quecksilbers in den Merkuroverbindungen, der Leichtigkeit, mit der sich das Material von Beimischungen befreien lässt, und der absoluten Gleichförmigkeit der Elektrodenoberflächen.

Um nun die Unbequemlichkeit der Wägung des *Hg* vor und nach der Analyse zu vermeiden, habe ich mir eine Einrichtung hergestellt, die gestattet, das Gewicht des durch den Strom übergeführten Metalls während der Analyse direkt zu bestimmen. — An der Hand beistehender Skizze wird die Anordnung leicht klar. In ein cylindrisches Glasgefäss G, welches mit dem Elektrolyten beschickt ist, ist bei B ein Glasring eingeschmolzen, der nach oben offen ist und einige Gramm Quecksilber fassen kann; zu diesem Quecksilber bildet ein bis zur Oberfläche des Elektrolyten mit einem Glasröhrchen umgebener Platindraht die Zuleitung (A). Die andere Elektrode besteht aus einem mit Quecksilber gefüllten Glasgefäss, welches an einer Einschnürung durch einen im Quecksilber liegenden Platindraht gehalten wird. Letzterer ist durch einen dünnen Platindraht an den freien Arm einer Mohr'schen Wage gehängt. Der Draht, der die Oberfläche des Elektrolyten passiert, ist möglichst dünn zu wählen, damit die Verschiedenheiten seines Auftriebes beim tieferen und weniger tiefen Eintauchen nicht zu gross werden. Er muss aber wiederum so gewählt sein, dass er durch den Strom nicht warm wird. Er ist platiniert und ausgeglüht nach Kohlrausch' Vorschlag, um die Kapillarkräfte an der Oberfläche der Flüssigkeit nach Möglichkeit konstant zu halten. Als Wage benutzte ich eine Mohr'sche Wage, wie sie von Sartorius in Göttingen in den Handel gebracht werden, auf welcher man Milligramme noch mit grosser Genauigkeit bestimmen kann. Die Lager sind, falls sie aus Achat oder dergleichen bestehen, durch Stahllager zu ersetzen. Die Zuführung des Stromes geschieht durch den Fuss der Wage; der Übergangswiderstand der nur mit der Schneide berührenden Stahllager ist nicht so gross, dass er bei den Analysen störte.

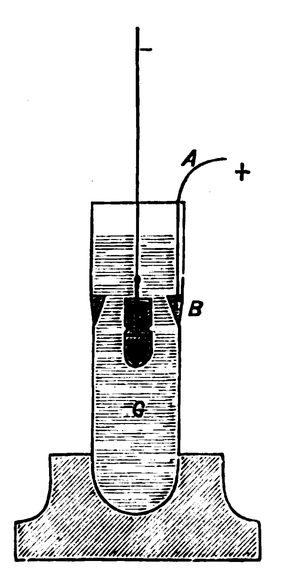


Fig. 52.

An der Wage kann nun während der Analyse direkt die Ab- bezw. Zunahme der schwebenden Elektrode bestimmt werden. Wegen des Auftriebes muss eine Korrektion angebracht werden; das spezifische Gewicht der Lösung ist vorher mit der Wage zu ermitteln; Konzentrationsänderungen kann man durch Bewegen der Elektrode oder durch Einleiten von Gas verhindern. Ist g die an der Wage abgelesene Gewichtsveränderung, G die auf Wägung in Luft reduzierte, s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit und S dasjenige des Quecksilbers, so ist

$$g = G - \frac{G \cdot s}{S}; \quad G = \frac{g \cdot S}{S - s}.$$

Ich habe diesen Elektricitätszähler mit einem Silbervoltameter verglichen und befriedigende Resultate gefunden, wie nachstehende Tabelle zeigt, in welcher m die Gewichtszunahme des Silbervolta-

[1]) Ztschr. phys. Chem. 6, 105 (1890).
[2]) Ztschr. f. Elektrochemie II, 73 (1895).

meters, g die an der Mohr'schen Wage abgelesene, G gef. die auf Wägung in Luft reduzierte Gewichtszunahme der Quecksilberkathode und G ber. die aus den Angaben des Silbervoltameters berechnete äquivalente Quecksilbermenge bedeutet. — Das spezifische Gewicht der Merkuronitratlösung betrug 1,0297, das des Quecksilbers beträgt 13,59, es ist also

$$\frac{S}{S-s} = \frac{13,59}{12,5603} = 1,082.$$

m g	g g	G gef. $= g \frac{S}{S-s}$	G ber. g	Fehler %	Zeitdauer Stunden
0,0808	0,1392	0,1507 g	0,1499	+ 0,5	ca. 10
0,2398	0,4115	0,4452 „	0,4450	+ 0,04	8,5
0,0784	0,1351	0,1460 „	0,1456	+ 0,3	7,2
0,1958	0,3358	0,3636 „	0,3632	+ 0,1	ca. 10
0,5135	0,8819	0,9542 „	0,9540	+ 0,02	„ 21

Die Stromdichten betrugen etwa

$$D_k = 0,008 - 0,002 \quad \text{A./qcm}$$
$$D_a = 0,001 - 0,00025 \quad „$$

Ein Nachteil des Quecksilbervoltameters überhaupt besteht darin, dass sich bei grösseren Stromdichten die Anode mit einer Salzschicht überzieht, die bei längerer Dauer der Analyse den Übergangswiderstand erhöht, und schliesslich den Stromdurchgang völlig verhindert. Der Apparat kann also nur für kleinere Stromdichten verwandt werden, ist aber für diese sehr bequem und relativ genau.

§ 2. Versuche.

Da Freudenberg in seiner oben erwähnten Arbeit über Stromstärke, Spannung und Zeitdauer seiner Versuche, das Silber bei seiner Trennung von Kupfer durch ein zugleich eingeschaltetes Voltameter zu messen, keine Angaben gemacht hat, so suchte ich die von ihm erreichte Genauigkeit, 5% Fehler, ebenfalls zu erreichen. Ich schaltete ein empfindliches Galvanometer, dessen Empfindlichkeit durch Nebenschlüsse variiert werden konnte, in den Stromkreis ein. Als Kathode wurde eine Platinschale, die etwa 200 ccm Flüssigkeit fassen konnte, als Anode ein durchlöchertes Platinblech von etwa 25 qcm Oberfläche benutzt. Die Lösung, bestehend aus 50 ccm Silbernitratlösung, die so eingestellt war, dass ein Liter genau 10 g Silber enthielt, und 50 ccm Kupfernitratlösung von demselben Gehalt, wurde mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die Spannung wurde von oben erwähntem Thermosäulenregulator abgenommen und mit dem Torsionsgalvanometer kontrolliert.

Es zeigte sich nun schon bei den ersten Versuchen, die übrigens in der Schale selbst, wie aus der unten angeführten Tabelle zu ersehen, vorzügliche Resultate lieferten, dass der Strom im Verlauf der Analyse überhaupt nicht auf Null zurückging, sondern dass ein Reststrom zurückblieb, der sehr nennenswerte Fehler bedingte. Leider ist von Freudenberg die Empfindlichkeit des von ihm als Indikator für die völlige Ausscheidung des Silbers benutzten Galvanometers nicht angegeben. Das von mir benutzte Galvanometer zeigte durch einen Skalenteil einfachen Ausschlages $1,5 \cdot 10^{-4}$ Ampère an. Die Grösse des Fehlers ist eine Funktion der Zeit, während der analysiert wird, und der angewandten Spannung, wie folgende Tabelle zeigt:

a g	v_1 g	v_2 g	s Volt	z Stunden	Fehler $v_1 : a$	Fehler $v_2 : a$
0,5	0,5010	0,7625	1,39	24	+ 0,2 %	+ 50,0 %
0,5	0,4986	0,5535	1,1	12	— 0,3 „	+ 10,6 „
0,5	0,4995	0,6263	1,1	24	— 0,1 „	+ 25,2 „
0,25	—	0,4921	1,35	24	—	+ 96,0 „
0,25	—	0,4524	1,30	24	—	+ 80,8 „
0,25	—	0,4513	1,27	24	—	+ 80,2 „

Unter a steht die im Bade angewandte, unter v_1 die auf der Schale im Bade, v_2 die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge in Gramm. s ist die Spannung, z die Stundenzahl. Als Voltameter diente ein Silbervoltameter (Platintiegel als Kathode, Feinsilberstift, mit Seide umwickelt, als Anode, 20 prozentige Silbernitratlösung als Elektrolyt). Die drei ersten Analysen wurden in einer Platinschale, die anderen in einem Becherglase mit Quecksilber als Kathode ausgeführt. Obige Tabelle, welche einige aus einer grossen Anzahl herausgegriffenen Messungen enthält, zeigt, wie zu erwarten war, dass der Reststrom mit der Spannung und der Fehler mit der Zeit steigt, doch sind die Werte nicht so übereinstimmend, dass aus dem Verhältnis Spannung und Reststrom irgend eine Folgerung gezogen werden könnte. Als Hauptgrund des Fehlers nimmt Freudenberg an, dass während der Analyse Kupfer niedergeschlagen und durch die Säure im Elektrolyten sofort wieder aufgelöst werde, und dass dieser Vorgang den Reststrom hervorrufe. Diese Annahme ist aber jedenfalls äusserst unwahrscheinlich, denn bei der Auflösung des Kupfers würde dieselbe Strommenge dem niederschlagenden Strom entgegen fliessen müssen. In diesem Falle lässt es sich leicht experimentell nachweisen, dass das Kupfer sich



nicht an dem Zustandekommen des Reststroms beteiligt. Wäre es der Fall, so müsste eine Salpetersäurelösung ohne Kupfer keinen, oder doch wenigstens einen ausserordentlich viel kleineren Reststrom unterhalten, als eine Lösung von Salpetersäure und Kupfernitrat. Ich machte Versuche, einmal mit angesäuerter Kupfernitratlösung, einmal mit verdünnter Salpetersäure unter sonst möglichst gleichgehaltenen Bedingungen.

Spannung:	Reststrom: $Cu(NO_3)_2 + HNO_3$	HNO_3
1,3	0,0019	0,0015
1,1	0,0012	0,00125.

Die Tabelle zeigt, dass die Restströme nahe gleich sind.

Da die Restströme in Schwefelsäure viel kleiner sind, als in Salzsäure, so machte ich eine Analyse zur Trennung von Silber und Kupfer aus ihren schwefelsauren Salzen in etwas mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung. Die Versuchsbedingungen waren dieselben, wie bei der Trennung in salpetersaurer Lösung. Einige vorher angestellte Versuche in neutraler Lösung ergaben starke Superoxydabscheidung an der Anode. Angewandt wurden 100 ccm Silbersulfatlösung mit 0,4 g Silbersulfat (= 0,2117 g *Ag*), 50 ccm 0,5 normaler Kupfersulfatlösung und 25 ccm bestleitender Schwefelsäure. Das Voltameter zeigte eine Gewichtszunahme von 0,2936 g, die Platinschale von 0,2109 g. Es ist also hier der Fehler nicht so gross, wie bei Anwendung der salpetersauren Salze, aber immerhin noch sehr erheblich.

Obgleich zu erwarten war, dass bei anderen Metallen die Ergebnisse noch viel ungünstiger ausfallen würden, da doch Silber und Kupfer für Voltameter die bei weitem geeignetsten Metalle sind, wie die allerdings sehr spärliche Litteratur über diesen Gegenstand zeigt (siehe die Litteraturzusammenstellung am Schluss dieses Paragraphen), machte ich der Vollständigkeit wegen einige Versuche mit Zink, Cadmium, Nickel und Eisen. Eisen und Nickel ergaben auch mit löslichen Anoden schon deutlich sichtbare Gasentwicklung zugleich mit der Metallabscheidung, so dass von weiteren Versuchen mit unlöslichen Anoden abgesehen wurde. Anders verhielten sich Zink und Cadmium. Beide Metalle fallen, wie die folgenden Versuche zeigen, bei Anwendung neutraler Lösung bei verschiedenen Stromdichten sehr gut haftend und massiv aus, mit löslichen Anoden dem Faraday'schen Gesetz entsprechend, nicht aber mit unlöslichen Anoden.

Zwei mit 10prozentiger Zinksulfatlösung beschickte Kupferschalen wurden hintereinander in denselben Stromkreis geschaltet, die eine mit einer Platin-, die andere mit einer Zinkanode versehen. Die abgeschiedenen Metallmengen wurden mit einem Kupfervoltameter verglichen. Die Platinanode bestand aus einem wagerecht liegenden, durchlöcherten Blech von 25 qcm Fläche, die Zinkanode aus vier mit Seide umwickelten Zinkstäben, die so aufgestellt waren, dass der Abstand der Elektroden voneinander überall ungefähr gleich war, damit sich die Stromlinien möglichst gleichförmig über die ganze Platinschale verteilten. Unterlässt man diese Vorsichtsmassregel, so kommt es leicht, dass sich unter der Anodenspitze eine Erhöhung bildet, da dort sehr viel mehr Metall niedergeschlagen wird, als auf dem übrigen Teil der Schale, und das Metall hier schwammig wird. Es wurde mit verschiedenen Stromdichten ungefähr so lange elektrolysiert, bis in den Schalen mit unlöslicher Anode das gelöste Zinksalz zu $^2/_3$—$^3/_4$ zersetzt war. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse. Für die Berechnung wurde die von Ostwald aufgestellte Atomgewichtstabelle benutzt ($O = 16$, $Cu = 63{,}44$, $Zn = 65{,}38$).

In der ersten Kolumne sind die Stromdichten (Ampère auf 100 qcm), in der zweiten die Gewichtszunahme der Kathode im Kupfervoltameter, in der dritten und vierten die in den Zinkbädern mit löslichen resp. unlöslichen Anoden erhaltenen Metallmengen, in der fünften die aus den Angaben des Kupfervoltameters mit oben erwähnten Atomgewichtszahlen berechneten Werte für die Zinkabscheidung angeführt.

D_k	Voltameter	Lösliche Anode	Unlösliche Anode	*Zn* ber.	Differenz lösl. Anode	Differenz unlösl. Anode
1,0	1,6934	1,7491	1,7332	1,7452	+ 0,23 %	— 0,7 %
1,5	2,1954	2,2686	2,2431	2,2625	+ 0,225 „	— 0,9 „
1,8	2,9964	3,0957	3,0021	3,08803	+ 0,25 „	— 2,8 „
1,95	2,1240	2,1942	schwammig	2,18895	+ 0,24 „	—
2,2	5,1648	5,3256	„	5,32274	+ 0,05 „	—
2,5	—	zuletzt schwammig	„	—	—	—

Man sieht, dass die Ausscheidung in den mit unlöslichen Anoden versehenen Bädern teils zu gering, teils schwammig war. Die Werte in den anderen Bädern sind alle etwas zu gross. — Berechnet man aus den Ausscheidungen des Zink in den letzteren die Atomgewichte, so ist die Übereinstimmung der Versuche untereinander sehr gut, wie folgende Zusammenstellung zeigt. Kupfer ist auch hier gleich 63,44 gesetzt.

D_k	Atomgewicht
1,0 A/qdm	65,527
1,5 „	65,555
1,8 „	65,542
1,95 „	65,537
(2,2 „	65,415)

Mittel aus den ersten vier Beobachtungen 65,5402.

Die Angaben über das Atomgewicht des Zink schwanken zwischen 65,15 und 65,47.

Es würde sich demnach die neutrale Zinksulfatlösung für grosse Stromdichten recht gut zu voltametrischen Messungen, eventuell auch zu Atomgewichtsbestimmungen des Zinks eignen.

Ähnliche Versuche wurden mit Cadmium angestellt. Hier neigte das Metall schon bei sehr geringen Stromdichten zum schwammigen Ausscheiden bei unlöslichen Anoden. In den anderen Bädern waren die Werte ziemlich übereinstimmend, jedoch nicht so gut wie beim Zink. Die aus den Analysen berechneten Werte des Atomgewichtes des Cadmiums sind:

D_k	Atomgewicht	
0,1 A/qdm	107,0	in saurer Lösung
0,5 „	107,1	
0,4 „	110,43	
0,1 „	111,5	in neutraler Lösung.
0,1 „	111,83	
0,15 „	111,73	
0,05 „	112,03	

Die Angaben über das Atomgewicht des Cadmiums schwanken zwischen 111,8 und 112,24 · (o = 16).

Wie oben erwähnt, sind der bisher erschienenen Arbeiten über die äquivalente Ausscheidung von Metallen aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze sehr wenige. Mit Ausnahme von Kupfer und Silber habe ich in der Litteratur der letzten Jahrzehnte nur eine Arbeit von Gladstone und Hibbert[1]) über Zink und eine von Coehn[2]) über Nickel auffinden können. Erstere bestimmten das Verhältnis der durch denselben Strom ausgeschiedenen Silber- und Zinkmengen. Sie fanden das Atomgewicht des Zinks zu 65,29 (Ag = 107,66). Letzterer beobachtete, dass bei der Elektrolyse von Nickelsalzlösungen sich stets Wasserstoff mit dem Metall zugleich an der Kathode abscheidet.

[1]) Chem. News **59**, 297 (1889).

[2]) Elektrot. Ztschr. **12**, 497 (1891).

Das Verhältnis von Kupfer zu Silber wurde von Shaw[1]) zu 1:3,4000, Rayleigh und Miss Sidgewich zu 1:3,404 bis 3,408, von Gray zu 1:3,4013, von Vannie[2]) zu 1:3,405 bestimmt.

Über das Silbervoltameter arbeiteten Schuster und Crossley[3]) und fanden, dass die Anwesenheit von Sauerstoff von grossem Einfluss auf die Angaben des Voltameters ist, indem die Abscheidung in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff 0,04 % kleiner ist als die Luft. — Myers[4]) fand dieselbe im Vakuum 0,1 % grösser als in Luft.

Das Kupfervoltameter behandelten ganz neuerdings Foerster und Seidel.[5]) Nach ihren Versuchen beruhen die oft erheblichen Fehler desselben zumeist auf Bildung von Cuproionen unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs.

§ 3. Ursachen der Fehler.

Die in obigen Analysen auftretenden Fehler sind zum allergrössten Teil Konvektionsströmen zuzuschreiben.

Wir müssen unterscheiden zwischen den Konvektionsströmen, die unterhalb der theoretischen Zersetzungsspannung des Wassers (der Spannung der Knallgaskette, 1,08 Volt) auftreten und welche Helmholtz durch die Diffusion der Gase im Elektrolyten und in die Elektroden zu erklären sucht, einerseits, und den Strömen andererseits, die oberhalb 1,08 Volt, aber unterhalb der von Le Blanc beobachteten Zersetzungspunkte der Säuren sichtbar werden. Letztere sind erheblich grösser als erstere und kommen bei meinen Untersuchungen hauptsächlich in Betracht, weil dieselben bei Spannungen oberhalb 1,08 Volt ausgeführt wurden. Richarz und Lonnes[6]) suchen die Ströme durch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu erklären. Sie beobachteten,

[1]) Phil. Mag. 5. **23**, 138 (1887).

[2]) Wied. Ann. **44**, 219 (1891).

[3]) Proc. Roy. Soc. **50**, 344 (1892).

[4]) Wied. Ann. **55**, 288 (1895).

[5]) Ztschr. anorg. Chem. **14**, 106 (1897). Ztschr. f. Elektrochemie III, 479 u. 493 (1897).

[6]) Ztschr. phys. Chem. **20**, 145 (1896).



dass oberhalb 1 Volt ca. 80% des Reststroms auf Rechnung der H_2O_2-Bildung zu setzen sind. Diese Bildung von Wasserstoffsuperoxyd setzt aber voraus, dass oberhalb 1 Volt die Wasserzersetzung eine weit lebhaftere sein muss als unterhalb dieser Spannung. Vor kurzem hat Glaser[1]) durch Gegenüberstellung einer unpolarisierbaren und einer leicht polarisierbaren Elektrode nachgewiesen, dass die Stromkurve (Spannung als Abscisse, Strom als Ordinate) bei der Elektrolyse der Schwefelsäure nicht nur den von Le Blanc bestimmten Knick aufweist, sondern dass bei 1,08 Volt ein gut ausgeprägter, wenn auch nicht sehr starker Knick auftritt, dass also die Wasserzersetzung schon bei dieser Spannung wahrscheinlich wird.

Für die in Hinsicht auf das Faraday'sche Gesetz zu geringe Metallabscheidung bei obigen Versuchen kann folgende Erklärung als wahrscheinlich zutreffend gelten. Wenn die Analyse ihrem Ende entgegengeht und die Konzentration der Metallionen in der Lösung stark zurückgegangen ist, so wird, je mehr letztere durch die Konzentration der H-Ionen übertroffen wird, desto mehr Säure sich an der Elektrolyse beteiligen, d. h. desto mehr Wasserstoff wird an der Kathode und die äquivalente Menge Sauerstoff an der Anode ausgeschieden werden. Ist nun Luftsauerstoff im Elektrolyten gelöst, so wird derselbe an der Kathode depolarisierend wirken und dort verbraucht werden. Es stellt sich also zwischen den Elektroden ein Konzentrationsgefälle für Sauerstoff her. Da in den benutzten Bädern die Verhältnisse für die Diffusion ausserordentlich günstig liegen (Nähe und Grösse der Elektroden), so wird durch den Sauerstoff ein fortwährender starker Reststrom unterhalten werden.

Ich habe versucht, die depolarisierende Wirkung des diffundierenden Sauerstoffs dadurch zu beseitigen, dass ich Kohlensäure durch den Elektrolyten führte, um den gelösten Sauerstoff auszutreiben. Zwar verringerte sich hier der Reststrom, jedoch nur um 10—20% bei elektromotorischen Kräften unterhalb eines Volt; viel geringer noch war die Wirkung bei Kräften oberhalb 1,08 Volt. Zunächst würde durch die Bewegung der Flüssigkeit wegen der aufsteigenden Gasblasen die in unmittelbarer Nähe der Elektroden befindliche, an Gas gesättigte Lösung fortgeführt, dadurch die Diffusion erleichtert und der Reststrom erhöht werden. Jedoch können die Gase hier nicht zur anderen Elektrode gelangen und auf einander depolarisierend wirken; der Reststrom wird also kleiner. — Dass das Bespülen der Anode mit Sauerstoff, der Kathode mit Wasserstoff die Restströme ganz zum Verschwinden bringt, ist wegen der Gegenkraft der Gaskette selbstverständlich. Oberhalb 1,08 Volt schienen noch sehr geringe Konvektionsströme von Bestand zu bleiben, doch waren dieselben so klein und variierten die darüber angestellten Beobachtungen so sehr, dass kein Schluss daraus gezogen werden kann.

Aus alledem können wir schliessen, dass die die äquivalente Ausfällung der Metalle störenden Vorgänge auf der Beteiligung des Wassers an der Elektrolyse und der dadurch bedingten Diffusionsbeschleunigung der Gase zum bei weitem grössten Teil beruhen. Möglichkeiten, dem Probleme, das ich mir für diese Arbeit gestellt hatte, näher zu kommen, sind: Verhinderung der Diffusion des Sauerstoffs, z. B. durch Bindung desselben an der Anode, oder Berechnung des durch den diffundierenden Sauerstoff hervorgebrachten Reststroms. Da es mir nicht gelungen ist, ein geeignetes Mittel für die Bindung des Sauerstoffs zu finden, das bei den oben beschriebenen Analysen verwendbar wäre, so habe ich mich im folgenden der eingehenderen Betrachtung des Reststromes[1]) zugewandt. Diese müssen offenbar zunächst näher studiert werden, bevor eine Lösung des Problems möglich erscheint.

Zusammenfassung: Die Metalle, auch diejenigen, die bei Anwendung löslicher Anoden äquivalent ausfallen, wie Silber, Kupfer, Zink, Kadmium, fallen bei der quantitativen Analyse nicht äquivalent aus. Die Gründe sind Beteiligung des Wassers an der Elektrolyse bei Spannungen oberhalb 1,08 Volt, wenn die Konzentration der Metallionen in der Lösung sich dem Werte derjenigen der Wasserstoffionen nähert, Diffusion des sich an der Anode ausscheidenden Sauerstoffs und Depolarisation durch denselben.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und mit der freundlichen Unterstützung von Herrn Professor Dr. W. Nernst ausgeführt, wofür ich ihm meinen herzlichen Dank ausspreche.

[1]) Diss. Göttingen 1897, die demnächst erscheint; vgl. auch Nernst, Berl. B. 30 (1897).

[1]) Gegenstand einer zweiten Mitteilung.





ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ABSCHEIDUNG DES NICKELS AUS DEN WÄSSERIGEN LÖSUNGEN SEINES SULFATS ODER CHLORIDS. I.

Von Prof. Dr. *F. Foerster*.

(Mitteilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. S. Technischen Hochschule in Dresden.)


n der Elektrometallurgie hat man seit einiger Zeit der elektrolytischen Gewinnung des Nickels seine Aufmerksamkeit zugewandt, und es werden, wie verlautet, in Deutschland wie besonders in den Vereinigten Staaten schon nicht unerhebliche Mengen Elektrolytnickel technisch hergestellt. Da einerseits wohl zugestanden werden kann, dass unter gewissen Voraussetzungen die Einführung der Elektrolyse in die Metallurgie des Nickels nicht schlechte Aussichten hat, andererseits aber auch hier, wie in ähnlichen in Ausarbeitung begriffenen Verfahren, strenges Stillschweigen über die Art der Ausführung bewahrt wird,[1]) so sieht sich der, welcher elektrochemische Vorlesungen hält, und die Elektrometallurgie des Nickels dabei berühren will, genöthigt, durch eigene Versuche sich Einblick zu verschaffen in die Schwierigkeiten und Möglichkeiten der für die Ausführung in Frage kommenden elektrolytischen Verfahren. Unter diesen Gesichtspunkten ist eine Untersuchung über die elektrolytische Abscheidbarkeit des Nickels entstanden, deren bisherige Ergebnisse ich im Folgenden mitteilen möchte.

I. Elektrolyse mit löslichen Nickelanoden.

Die Bedingungen, unter denen man einen guten Metallniederschlag auf elektrolytischem Wege erhält, lassen sich häufig am leichtesten ermitteln, wenn man zunächst versucht, das Metall elektrolytisch zu übertragen.

Beim Nickel wird dieser Vorgang seit langer Zeit technisch durchgeführt bei der galvanischen Vernickelung; doch weiss man, dass hierbei die Dicke der Nickelniederschläge nicht über einige Bruchteile des Millimeters hinausgehen darf, wenn man festanhaftende, politurfähige Metallüberzüge erhalten will. Andernfalls beginnt das Nickel von der Kathode in dünnen, spröden Blättern sich loszulösen, welche sich alsbald zusammenrollen. Der Grund dieser Erscheinung ist bisher nicht aufgeklärt. Man könnte geneigt sein, in ihr die Wirkung eines Oxydgehaltes des Nickels zu erblicken, zumal die Erscheinung in ammoniakalischer Nickellösung noch leichter eintritt als in saurer oder neutraler. Dagegen hat aber Cl. Winkler[1]) gezeigt, dass das von ihm zu seinen Atomgewichtsbestimmungen grade aus ammoniakalischer Nickellösung hergestellte abgeblätterte Metall beim Glühen im Wasserstoffstrom keine Gewichtsabnahme erlitt. Andererseits ist Kobalt, welches sonst dem Nickel so nahe steht, aus ammoniakalischer Sulfatlösung durch Elektrolyse in zusammenhängenden, viel weniger als das Nickel zum Abrollen geneigten Blättern zu gewinnen, und doch liessen sich in diesen stets mehrere Tausendteile Sauerstoff nachweisen.

Die Entstehung des abblätternden, spröden Nickels lässt sich nun aber leicht vermeiden, und es gelingt, ein zähes, glänzendes Nickel in beliebig starken Schichten durch Elektrolyse zu gewinnen, wenn man die Elektrolyten auf 50° — 90° erwärmt. Hierbei kann man sich mit gleichem Erfolge der Lösungen von Nickelsulfat wie von Nickelchlorid bedienen.

Die Anwendung erhitzter wässeriger Elektrolyte ist für die Analyse durch Elektrolyse von Classen in manchen Fällen in Vorschlag gebracht, und ihre Vorzüge haben erst kürzlich wieder in der Untersuchung von Wolmann[2]) die verdiente Beachtung gefunden. Auch in der Elektrometallurgie haben sich erhitzte Elektrolyte schon als nützlich erwiesen, so in der Kupferraffinerie oder bei der Scheidung von Gold und Platin.[3]) Ihre Anwendung dürfte auch für die technische Elektrolyse der Nickellösungen von Bedeutung sein.

Bei der Untersuchung des Verhaltens erhitzter wässeriger Elektrolyte bediene ich mich eines Glastroges oder Becherglases, welchem durch ein Wasserbad oder unmittelbar durch eine Flamme die gewünschte Temperatur gegeben wird. Der Flüssigkeitsstand bezw. die Konzentration der Lösung werden mittels einer Mariotte'schen Flasche von etwa 1 l Inhalt konstant gehalten. Um diese auch für längere Zeit nicht aus dem Elektrolysiergefäss entfernen zu brauchen,

[1]) Auch die einschlägigen Patentschriften von Höpfner (Engl. Pat. 11307) und Münzing (D. R. P. 81888) geben nur mangelhaften Aufschluss.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 1 u. 291.

[2]) Diese Zeitschr. 3, 537.

[3]) Vergl. diese Zeitschr. 3, 316.



habe ich ihr die Gestalt eines Scheidetrichters[1]) gegeben, dessen Hahn eine etwa 10 mm weite Bohrung besitzt und so dem Emporsteigen der Luftblasen kein Hindernis bereitet. Durch diese Vorkehrung gelingt es auch leicht, ebenso wie das verdampfende Wasser irgend welche anderen Stoffe, deren Vorhandensein im Elektrolyten erwünscht ist, die aber dort dauernd verbraucht werden, im gleichen Masse wieder zuzuführen.

Am leichtesten ausführbar ist die elektrolytische Übertragung des Nickels in seiner Sulfatlösung. Man geht hierbei von der neutralen Lösung des käuflichen Nickelsulfats aus; enthält eine solche 145 g des Salzes in 1 Liter, was etwa 30 g Nickel entspricht, so ist sie für die Versuche geeignet; ebenso sind es natürlich auch konzentriertere Lösungen. Als Anoden dienten starke Nickelbleche, wie sie in der Galvanoplastik zu dem gleichen Zwecke gebräuchlich sind; sie wurden zur Zurückhaltung des Anodenschlammes, dessen Menge bei meinen Versuchen nicht mehr als 1,5 — 2 % des gelösten Metalls betrug, mit Pergamentpapier umgeben, welches sich bei allen angewandten Temperaturen in der neutralen Sulfatlösung sehr gut bewährt hat. Die Anoden wurden senkrecht in das Bad eingehängt, und die Kathoden in ihrer Mitte angebracht; die letzteren bestanden aus dünnem Nickelblech, von welchem die Metallniederschläge sich sehr leicht abtrennen lassen. Das Umrühren des Elektrolyten geschah entweder durch einen Strom von Kohlensäure oder von Luft oder mit Hilfe des von Mylius und Fromm beschriebenen Rührwerks.[2])

Die Vorversuche wurden mit Elektroden von 80—100 qcm wirksamer Oberfläche angestellt und jedesmal so lange fortgesetzt, bis 25—40 g Nickel niedergeschlagen waren. Sie ergaben, dass bei Stromdichten von 0,5 — 2,5 Amp./qdm und bei Temperaturen von 50—90° stets gut zusammenhängende, schön glänzend hellgraue bis zinnweisse Nickelbleche erhalten wurden. Sie sind umso heller und glatter, je höher die Stromdichte ist: bei 0,5 Amp./qdm zeigten die bei 80° aus einer 100 g Nickel im Liter enthaltenden Lösung erzielten Niederschläge eine rauhe Oberfläche und ein mattgraues stumpfes Aussehen; bei 2 — 2,5 Amp./qdm wurden aber bei sonst gleichen Bedingungen glänzend silberweisse, fast völlig glatte Nickelbleche von etwa 0,5 — 1 mm Dicke gewonnen; ebensolche entstehen bei 75 — 80° und Stromdichten von 1 Amp./qdm aus Lösungen mit 30 g Nickel im Liter. Öfters bemerkt man auf den Kathodenniederschlägen eine Anzahl stärker hervortretender Unebenheiten, welche durch lange an derselben Stelle haftende Wasserstoffbläschen und die durch sie bedingte ungleichmässige Verteilung der Stromdichte an dieser Stelle hervorgerufen werden, und im weiteren Verlauf der Elektrolyse zu knolligen Auswüchsen auf der Kathodenplatte und zur Entstehung ästelicher und traubiger Gebilde an den Rändern Veranlassung geben. Diese Erscheinungen lassen sich jedoch unschwer vermeiden, zumal wenn man durch geeignete Bewegung des Elektrolyten dafür sorgt, dass Wasserstoffbläschen nicht lange an der Kathode haften bleiben.

Im Anschluss an diese Vorversuche wurde die elektrolytische Übertragung des Nickels in etwas grösserem Massstabe mit einer Kathode von 2 qdm Oberfläche, einem 100 g Nickel im Liter enthaltenden Elektrolyten und einer Stromdichte von 15 bis 2,0 Amp./qdm bei 60° vorgenommen und 0,5 kg Elektrolytnickel dargestellt, welches durch seine grosse Zähigkeit ausgezeichnet war. Die Spannung hierbei belief sich bei der Stromdichte 1,5 Amp./qdm auf 1 Volt, und bei 2 Amp./qdm auf 1.3 Volt, wenn die Elektrodenentfernung etwa 4 cm betrug. Nach diesen Versuchen glaube ich, dass die Nickelraffination nach dem beschrieben Verfahren in jeder Ausdehnung vorgenommen werden kann.

Die bei der Übertragung des Nickels in Sulfatlösung erzielte Reinigung erwies sich als eine nur beschränkte. Das zu den Anoden benutzte Handelsnickel enthielt in 100 Teilen folgende Verunreinigungen: *C* 0,4, *Si* 0,02, *Cu* 0,10, *Fe* 0,43, *Co* 0,14, *Mn* 0,02. Von diesen wurden der Kohlenstoff, das Silicium, das Kupfer und das Mangan durch die Elektrolyse so vollständig entfernt, dass in 20 g des elektrolytischen Nickels keine Spur von ihnen mehr aufgefunden werden konnte. Andererseits fanden sich Eisen und Kobalt meist nahezu in der Menge, wie sie im Ausgangsmaterial vorhanden waren, im Elektrolytnickel wieder, welches fast stets 0,3 % *Fe* und 0,1 — 0,3 % *Co* enthielt. Das Verhalten der beiden letzteren Metalle wurde bei Gelegenheit des erwähnten Versuchs einer Übertragung des Nickels in etwas grösserem Massstabe eingehender geprüft. Der Elektrolyt (1800 ccm) enthielt auf 100 g Nickel:

vor dem Versuch: 0,087 g *Fe* und 0,82 g *Co*;
nach dem Versuch: 0,034 g *Fe* und 0,064 g *Co*.

[1]) Eine ähnliche Verrichtung ist zu anderen Zwecken schon früher von Mylius und mir beschrieben (Zeitschr. f. analyt. Chem. 31, 253).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 9, 160.



Die Lösung hat also durch die Elektrolyse den grössten Teil ihres Eisen- und Kobaltgehaltes eingebüsst; dieser fand sich in den ersten an der Kathode abgeschiedenen 100 g Metall im wesentlichen wieder, welche enthielten:

0,38 % *Fe* und 1,6 % *Co*.

Die später niedergeschlagenen 400 g Elektrolytnickels waren viel ärmer an diesen Metallen, von denen sich in ihnen 0,20 % *Fe* und 0,57 % *Co* vorfanden, nahezu dieselben Mengen, welche an diesen Metallen im Anodennickel vorhanden waren, nämlich 0,27 % *Fe* und 0,6 % *Co*.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass sowohl Kobalt als Eisen vor dem Nickel niedergeschlagen werden, also elektronegativer sind als dieses. Dasselbe lehren auch die folgenden Versuche: Bei ihnen wurden neutrale Nickelsulfatlösungen mit wechselnden Mengen Ferrosulfat oder Kobaltsulfat in der Weise versetzt, dass der Metallgehalt in 100 ccm stets 10 g betrug, was bei der grossen Ähnlichkeit der Atomgewichte dieser Metalle auch nahezu äquivalente Mengen bedeutete; diese Lösungen wurden unter Anwendung der gewöhnlichen Nickelanoden eine Zeit lang bei 60—70° der Elektrolyse unterworfen und dann die Kathodenniederschläge analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse waren die folgenden:

Gehalt des Elektrolyten auf 100 g Metall	Gehalt des Kathodenniederschlages in 100 g	Zeitdauer der Elektrolyse	Stromdichte in Amp./qdm
10 g *Fe*	22,6 g *Fe*[1])	6 Std.	2
10 g *Fe*	27 g *Fe*	2½ „	1,2 — 1,5
2 g *Fe*	6,5 g *Fe*	3 „	2
10 g *Co*	25,8 g *Co*	3 „	1,5
2,7 g *Co*	9,7 g *Co*	3 „	1,5.

Der aus diesen Bestimmungen sich ergebende Befund steht nicht im Einklang mit der aus den von Neumann[2]) bestimmten Lösungstensionen dieser Metalle gegen ihre normalen Sulfatlösungen sich ergebenden Reihenfolge:

Eisen	+ 0,093 Volt
Kobalt	— 0,019 „
Nickel	— 0,022 „

Diese Bestimmungen gedenke ich zu wiederholen, sobald ich die Metalle in genügender Reinheit werde dargestellt haben. Jedenfalls aber zeigen die obigen Zahlen sowie die geringen Unterschiede der Lösungstensionen, also auch der Haftintensitäten, der in Rede stehenden, in ihrem chemischen Verhalten so ähnlichen Metalle, dass auch durch Änderungen der Stromdichte Bedingungen für die vollständige Trennung des Nickels vom Eisen und Kobalt bei der elektrolytischen Raffination in neutraler Sulfatlösung sich kaum werden auffinden lassen, und dass man wird damit rechnen müssen, die auf dem gewöhnlichen metallurgischen Wege im Nickel verbleibenden Mengen von Kobalt und Eisen auch nach der elektrolytischen Übertragung in Sulfatlösungen zum grössten Teil in Elektrolytnickel wiederzufinden. Auch die im Jahrbuch für Elektrochemie (II, S. 182) mitgeteilten Analysen technisch gewonnener Elektrolytnickel zeigten einen Eisengehalt von 0,48 — 1,32 %.

Etwas anders scheinen die Verhältnisse in einer Kobalt und Eisen enthaltenden Nickellösung zu liegen, wenn man zu ihr Weinsäure oder eine andere die Bildung komplexer Salze veranlassende organische Hydroxylverbindung und überschüssige Natronlauge hinzufügt. Alsdann lassen sich, wie Basse und Selve[1]) angeben, Eisen und Kobalt vor dem Nickel abscheiden, erscheinen also auch hier elektropositiver als dieses, und G. Vortmann[2]) ermittelte zum Zweck quantitativer Bestimmungen, dass bei Stromdichten von 0,3 — 1 Amp./qdm die völlige Abscheidung des Eisens und Kobalts aus einer Lösung der angegebenen Art erfolgt, während das Nickel unter diesen Umständen vom Strom noch nicht gefällt wird und erst bei Stromdichten über 1 Amp./qdm an der Kathode auftritt.

Die Kathodenniederschläge bildeten bei den in obiger Übersicht angeführten Versuchen zusammenhängende glatte Metallschichten, welche nur bei höherem Eisengehalt in grossen Stücken von den Kathoden sich loslösten und zusammenrollten. Also nicht nur die kleinen bei der elektrolytischen Übertragung in das Nickel übergehenden Mengen Kobalt und Eisen, sondern noch viel grössere Mengen dieser Metalle stören unter den von mir innegehaltenen Bedingungen die Entstehung von gut metallisch aussehenden Niederschlägen an der Kathode nicht.[3]) An dieser treten somit Legierungen auf, wie sie auf elektrolytischem Wege bisher nur aus

[1]) Die Anoden waren in diesem Falle auf 1/10 ihrer Oberfläche mit Eisenblech umhüllt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 229.

[1]) D. R. P. 64251.

[2]) Monatshefte f. Chem. 14, 536—553.

[3]) Solche entstehen freilich in leicht abblätternder Form, aus stark eisenhaltigen Elektrolyten auch bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Kupfergehalt des Nickelsulfats veranlasst bei etwas höherer Stromdichte die Entstehung eines schwarzen Kathodenniederschlages; bei Anwendung einer erhöhten Temperatur (60—70°) aber haftet derselbe ganz fest; er unterwächst allmählich mit Nickel von schön hellgrauer Farbe.



komplex zusammengesetzten Elektrolyten in einheitlich glatter Form niedergeschlagen wurden; freilich werden diese Legierungen auf dem angegebenen Wege schwer von konstanter Zusammensetzung zu erhalten sein, da sie ein anderes Metallverhältnis zeigen, als es in der Lösung besteht.

Während die Eisennickellegierungen zum Abblättern an der Kathode neigen, kann reines Eisen durch Elektrolyse einer 10 g *Fe* in 100 ccm enthaltenden Eisenvitriollösung bei 80° und 2 Amp./qdm Stromdichte aus schmiedeeisernen Anoden durch elektrolytische Übertragung als gut haftender, fein krystalliner, eisengrauer Niederschlag an der Kathode erhalten werden. Allerdings stört hierbei, soweit die bisherigen Versuche reichen, die Entstehung von Ferrisulfat, welches Hydrolyse erleidet; dadurch wird einerseits unter Abscheidung von basischem Salz oder Ferrihydroxyd der Elektrolyt stark getrübt, andererseits zur Wasserstoffentwicklung aus der freiwerdenden Schwefelsäure Veranlassung gegeben. Vielleicht infolge dieser Nebenerscheinungen war das von mir dargestellte Elektrolyteisen von spröder Beschaffenheit, es soll versucht werden, diesen Übelstand zu beseitigen.

Die elektrolytische Übertragung des Nickels in seiner Chloridlösung stösst auf etwas grössere Schwierigkeiten als sie bei der Anwendung von Sulfatlösungen auftreten. Die nach dieser und der weiter unten zu erwähnenden Richtung angestellten, sehr zahlreichen Versuche benötigten eine erhebliche Menge von Nickelchlorid, welche durch Lösen des käuflichen Metalles in Salzsäure, Eindampfen der zuvor durch Schwefelwasserstoft vom Kupfer befreiten Lösung bis zur Krystallisation und Trocknen des abgesaugten Nickelchlorids über Kalk dargestellt wurden. Elektrolysiert man eine Lösung dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur, so zeigt auch hier der Nickelniederschlag an der Kathode sehr bald die Neigung, in dünnen Blättern abzurollen. Sucht man bei erhöhter Temperatur und in ganz neutraler Nickelchloridlösung die elektrolytische Übertragung auszuführen, so scheidet sich an der Kathode sehr bald ein grünes Pulver von basischen Chloriden ab.

Seine Entstehung vermag man jedoch leicht zu verhindern, wenn man die Lösung schwach sauer hält; da die freie Säure aber während der Elektrolyse beständig abnimmt, ist für ihren ununterbrochenen Ersatz zu sorgen. Dies geschieht, indem man aus der das verdampfende Wasser wiederzuführenden Mariotte'schen Verrichtung angesäuertes Wasser in den Elektrolyten eintreten lässt; es hat sich als zweckmässig erwiesen, den Säuregehalt des in einer gegebenen Zeit zufliessenden Wassers so zu bemessen, dass 0,05 — 0,1 g Chlorwasserstoff in die Lösung gelangt, während in ihr 1 g Nickel auf der Kathode niedergeschlagen wird; von vornherein setzte ich etwa 0,25 g Chlorwasserstoff zu 100 ccm der angewandten Lösung; diese Säuremengen vermögen die Stromausbeute nur unerheblich zu vermindern.

Im Übrigen wurden die Versuche mit Chlornickellösung so ausgeführt, wie es für diejenigen mit Sulfatlösungen schon beschrieben ist, und zwar wurde hier nur in kleinerem Massstabe, d. h. mit 80—100 qcm Oberfläche bietenden Kathoden, gearbeitet und auf diesen jedesmal 30—40 g Nickel niedergeschlagen. Das Umhüllen der Anoden mit Pergamentpapier erwies sich hier als unzureichend, da dasselbe in kurzer Zeit dem Angriff des Elektrolyten unterlag. Da aber der Anodenschlamm ziemlich fest sass, so konnten bei geeigneter Einstellung des umrührenden Gasstromes die durch das Aufrühren des Anodenschlammes hervorgerufenen Unannehmlichkeiten fast ganz vermieden werden.

Die Versuche lieferten wieder das Nickel in schönen mattgrauen bis silberweissen Blechen bei Temperaturen von 50° bis 90° und Stromdichten von 0,7 bis 3,0 Amp./qdm, wenn die Lösung 5 bis 12 g Nickel in 100 ccm enthielt. Das Nickel war um so heller und zäher, je höher die Temperatur und die Konzentration der Lösung war; bei 40° wurde aus 5 g Nickel in 100 ccm enthaltendem Elektrolyten ein dunkelgrauer, stark brüchiger Nickelniederschlag erhalten. Ein ebensolcher entstand bei 60°, als der Säurezufluss in zu schwachem Masse erfolgt war. Da bei diesen Versuchen mit angesäuertem Elektrolyten das Auftreten von Wasserstoffbläschen viel reichlicher erfolgte als in der neutralen Sulfatlösung, so zeigte hier auch das Nickel viel grössere Neigung als dort in ästelichen Gebilden an einzelnen Stellen der Kathode aufzutreten, und zwar umsomehr, je niedriger die Temperatur war und in je schwächerer Bewegung der Elektrolyt sich befand.

Besonders hervorzuheben ist ein Versuch, bei welchem zum Zurückhalten des Anodenschlammes die Nickelanoden mit Filtrierleinwand umhüllt wurden, welche durch einen gewöhnlichen Bindfaden festgehalten war. Die Elektrolyse erfolgte bei 1,4 Amp./qdm Stromdichte und bei 85° und lieferte statt des sonst unter diesen Umständen erhältlichen hellgrauen, festen Nickels einen dunkelgrauen, spröden, in grossen Blättern freiwillig von der Kathode ab-

springenden Niederschlag, dessen Gewicht nur etwa die Hälfte des nach der aufgewandten Strommenge zu erwartenden betrug. Der Grund dieser Erscheinung lag in dem Übergange organischer Verbindungen aus den die Anoden umhüllenden Stoffen in den Elektrolyten, welche hier ähnlich wie es Coehn[1]) für die Lösung gewisser aus Kohlenanoden entstehender organischer Stoffe in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet hat, mit dem Strom nach der Kathode gewandert und dort zur Abscheidung kohliger Substanzen Anlass gegeben haben dürften; in der That enthielt der Kathodenniederschlag 0,6 % *C.* Der Elektrolyt besass einen karamelartigen Geruch und lieferte auch nach Entfernung jeder aus organischen Stoffen bestehenden Schutzhülle von den Anoden selbst nach $3\frac{1}{2}$-stündiger Elektrolyse noch brüchiges, dunkles Metall, während eine Erneuerung der Lösung unter sonst gleichen Umständen sofort wieder zur Ausscheidung hellen und zähen Nickels in nahezu der theoretischen Stromausbeute führte.

Bezüglich der Reinheit des in Chloridlösungen übertragenen Nickels gilt Ähnliches wie für das aus Sulfatlösungen gewonnene.

Die elektrolytische Raffination des Nickels wird, wie Titus Ulke[2]) kürzlich beschrieben hat, in Amerika im Grossen betrieben; hier bestehen die Anoden aus 95 bis 96 % Ni. enthaltendem Rohnickel, welches im Laufe der Verhüttung kanadischer Nickelkupfererze nach einem bestimmten Verfahren gewonnen wird. Der Referent hält es für wahrscheinlich, dass die Raffination in einem Cyankali enthaltenden Elektrolyten ausgeführt wird. Der Vorteil eines solchen Verfahrens dürfte, wie auch ohne besondere Versuche sich erwarten lässt, darin bestehen, dass auf diese Weise aus dem gleichen Anodennickel ein an Kobalt und Eisen sehr viel freieres Nickel als mit Hilfe von Sulfatlösungen zu erhalten ist, da gegenüber Cyankali Kobalt und Eisen an der Anode in komplexe, sehr beständige negative Ionen übergehen, wie sie das Nickel nicht zu bilden vermag. Da aber das amerikanische Elektrolytnickel (s. o.) nach den bisherigen Erfahrungen stark eisenhaltig ist, so wird die Frage vielleicht gerechtfertigt erscheinen, ob es nicht vielleicht doch einfach aus Sulfatlösung elektrolytisch gewonnen wurde; einen technischen Vorteil des Cyanidverfahrens vor dem Sulfatverfahren, welcher die hohen Mehrkosten des ersteren auszugleichen vermöchte, kann ich nicht erkennen.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 541 u. 3, 424.
[2]) Diese Zeitschr. 3, 521.

II. Elektrolyse von Nickelchloridlösungen mit Kohleanoden.

Häufig wird bei der metallurgischen Gewinnung des Nickels der nasse Weg eingeschlagen, insofern bestimmte im Lauf des Prozesses erschmolzene Nickelsteine gelöst werden, und aus den von fremden Metallen nach Möglichkeit gereinigten Lösungen das Nickel als Hydroxyd gefällt wird, welches alsdann auf trockenem Wege zu dem bekannten Würfelnickel reduciert wird. Ich habe meine Versuche auch nach der Richtung ausgedehnt, zu sehen, welche Schwierigkeiten der elektrolytischen Gewinnung des Nickels aus seinen Lösungen bei Anwendung unlöslicher Anoden etwa im Wege ständen. Die Versuche erstreckten sich freilich bisher nur auf Nickelchloridlösungen mit Kohlenanoden und haben auch noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt; ich will jedoch, da ich die weitere Bearbeitung dieses Gebietes in der nächsten Zeit nur langsam werde fördern können, nicht zögern, die gemachten Erfahrungen mitzuteilen, da sie dem einen oder anderen Fachgenoesen vielleicht nützlich sein können.

Die Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus seinen Chloridlösungen ergeben sich aus dem vorangehenden Abschnitt. Am zweckmässigsten erschien es, eine 50 bis 100 g Nickel im Liter enthaltende Lösung bei etwa 80 ° und einer Stromdichte von 2 Amp./qdm zu elektrolysieren. Nach einigen Vorversuchen wurden etwa 2 qdm Oberfläche bietende Nickelkathoden angewandt, welche zwischen den Kohlenanoden und mit diesen an einem auf dem Rande des Elektrolysiergefässes ruhenden Holzdeckel befestigt waren. Die Füllung der Mariotte'schen Flasche bestand aus schwach angesäuerter Nickelchloridlösung, deren Konzentration so bemessen war, dass durch ihren Zufluss zu dem verdampfenden Elektrolyten die aus der Lösung niedergeschlagene Nickelmenge in dieser dauernd ersetzt wurde; der Säuregehalt war der nach den früheren Versuchen als geeignet befundene. Das Umrühren des Elektrolyten besorgte das an den Anoden auftretende Chlor in ausreichendem Masse, da zunächst von der Lösung der schwierigen Aufgabe, das Chlor von der Kathode dauernd fern zu halten, abgesehen wurde.

Die Versuche schienen anfangs gute Ergebnisse zu versprechen, da das an der Kathode ausgeschiedene Nickel als völlig ebener, schön hellgrauer und sehr fester Niederschlag auftrat; die Spannung am Bade war, wenn die Lösung 100 g Nickel im Liter enthielt, verhältnismässig niedrig, nämlich 1,8



bis 1,9 Volt bei einer Elektrodenentfernung von 2,2 cm. Freilich belief sich die Stromausbeute angesichts der lösenden Wirkung des freien Chlors auf das schon abgeschiedene Nickel auf nicht mehrals 66—70 v. H. Es konnten auf diese Weise einige Hundert Gramm Nickel in schöner Form abgeschieden werden; bald aber begann die Stromausbeute erst langsam, dann schnell auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ der theoretischen herabzusinken, während dunkle kohlige Massen an der Kathode erschienen und die Abscheidung spröden, zum Abblättern neigenden Nickels veranlassten. Alsdann musste der Versuch abgebrochen werden. Die zuletzt niedergeschlagenen Nickelmengen enthielten 0,18 % *C*, während in dem anfangs erhaltenen Nickel nach dem Hempel'schen Verfahren kein Kohlenstoff gefunden wurde.

Es handelt sich hier um eine der oben beschriebenen völlig gleiche Erscheinung, welche auf dem Auftreten gewisser organischer Verbindungen in der Lösung beruht. Hier sind es die Anodenkohlen, welche der Einwirkung der Anionen der heissen Lösung auf die Dauer nicht zu widerstehen vermögen, zerbröckeln und dabei organische Verbindungen in die Lösung entsenden; ob es sich hierbei um die Wirkung des Chlors oder ihm beigemischten Sauerstoffes handelt, muss dahingestellt bleiben. Die Lösung zeigt bei dem Eintreten der beschriebenen Erscheinung einen humus- bis karamelartigen Geruch und ist für weitere Elektrolysen auch nach Erneuerung der Anodenkohlen unbrauchbar; beim Eindampfen scheidet sie kleine Mengen brauner, organischer Stoffe ab, doch riecht das aus ihr auskrystallisierte Chlornickel noch deutlich nach organischen Verbindungen.

Versuche, diesen Schwierigkeiten zunächst durch Anwendung einer niedrigeren Temperatur zu begegnen, führten nicht zum Ziele. Das bei 50° bis 55°, einer Stromdichte von 2 Amp./qdm und 2,3 Volt Spannung anfangs in einer Ausbeute von 72—75 % dargestellte Nickel ist viel spröder als das bei 80° erhaltene, und neigt dazu, von selbst zu zerspringen, wenn es in etwas stärkerer Schicht auf der Kathode niedergeschlagen wird. Vor Allem aber treten auch hier, wenn auch später als im vorbeschriebenen Falle, die erwähnten Störungen wieder ein.

Um diese zu beseitigen wurde weiterhin nach besseren Anodenkohlen gesucht, ohne dass dies jedoch von Erfolg gewesen wäre. Auch die bestempfohlenen, technisch erzeugten derartigen Fabrikate erwiesen sich bei der Elektrolyse erhitzter Chlornickellösungen als nicht dauerhaft. Freilich gelangten bisher nur die üblichen gepressten Kohlen zur Anwendung, und es ist immerhin möglich, dass andere Materialien sich als brauchbarer erweisen werden.

Die Versuche sollen in dieser Richtung noch fortgesetzt werden; vor Allem aber gedenke ich die elektrolytische Abscheidung des Nickels mit unlöslichen Anoden aus Sulfatlösungen ins Auge zu fassen, wobei sich vermuthlich Bleisuperoxydanoden anwenden lassen werden. Auch das Kobalt werde ich in den Kreis dieser Versuche hineinziehen; zunächst hat sich ergeben, dass dieses Metall unter ganz den gleichen Bedingungen wie das Nickel bei Anwendung von Kohlenanoden aus seiner Chloridlösung durch den elektrischen Strom in schön metallischer, dichter Form abgeschieden werden kann.

Dresden, im August 1897.



ELEKTRICITÄT DIREKT AUS KOHLE.

Einige Referate aus der Litteratur der letzten Jahrzehnte.

(Schluss.)

In einer englischen Patentschrift Nr. 457 von 1885 behauptet Alexander Bernstein, Wärme unter Vermittlung chemischer Energie vorteilhafter, wie dies bisher in den Thermosäulen möglich gewesen sei, in elektrische Energie überführen zu können. Er erklärt die Grundzüge seiner Erfindung in folgender Weise: „Ich verwerte die durch Verbrennung irgend eines geeigneten Brennstoffes erzeugte Wärme, um eine geeignete Wasserstoffverbindung so weit zu erhitzen, bis Dissociation erfolgt. Die Dissociationsprodukte benutze ich dann als wirksame Elektroden eines galvanischen Elementes."

Nachdem dann die Verbindungen des Wasserstoffes mit Sauerstoff, Chlor und Kohlenstoff als geeignet für diesen Zweck bezeichnet und Wasser als brauchbarste dieser Verbindungen genannt worden ist, sagt der Erfinder: „Es ist allgemein bekannt, dass unter dem Einfluss der Wärme Dampf in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt werden kann; aber da die Temperatur, bei welcher diese Spaltung eintritt, sehr hoch liegt, so kann dieses Verfahren für praktische Zwecke kaum nutzbar gemacht werden. Ich ziehe deswegen vor, die Dissociationstemperatur mittels einer Substanz herabzudrücken, welche die



Fähigkeit besitzt, sich beim Erhitzen mit dem Sauerstoffe des Wasserdampfes zu verbinden. Solche Stoffe sind Kohlenstoff, und unter den Metallen Eisen das geeignetste.

Wenn überhitzter Dampf über rotglühendes Eisen geleitet wird, so wird bekanntlich freier Wasserstoff und magnetisches Eisenoxyd gebildet; und beide lassen sich als Elektroden eines galvanischen Elementes verwenden, wie gleich näher erörtert werden soll.

Da das magnetische Eisenoxyd durch die Thätigkeit der Zelle zu Eisen reduziert wird, so kann dasselbe Eisen wieder und wieder benutzt werden.

Benutze ich Kohlenstoff zur Zerlegung des Wasserdampfes, so entsteht ein Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Da es meine Absicht ist, neben dem Wasserstoffe so viel Kohlensäure wie möglich zu erzeugen, so führe ich das Kohlenoxyd dadurch in Kohlensäure über, dass ich das erwähnte Gemisch bei Gegenwart von überhitztem Dampf erhitze. Aus dem so erhaltenen Gemische von Wasserstoff und Kohlensäure können die Bestandteile infolge ihrer verschiedenen Diffusionsfähigkeit von einander geschieden werden, bevor sie als wirksame Elektroden an den entgegengesetzten Polen eines galvanischen Elementes Verwendung finden. (Also eine Wasserstoff-Kohlensäurekette ist gemeint! — Ref.)

Figur 53 zeigt eine Anordnung, wie sie bei Benutzung von Eisen, Figur 54, wie sie bei Beutzung von Kohlenstoff als Wasserzersetzungsmittel brauchbar ist.

A bezeichnet den Ofen zur Wasserdampfzersetzung; *B* und *B'* sind Sammelbehälter für das erzeugte Gas; *C* und *C'* sind galvanische Elemente.

Der Ofen *A* enthält einen Dampfkessel *D*, welcher zum Teil mit Wasser gefüllt gehalten wird, und das Zersetzungsrohr *E*, welches entweder mit Metall oder mit Kohlenstoff beschickt wird. Beide, *D* und *E*, liegen über einem Roste, auf welchem irgend ein Brennstoff behufs Erzeugung der erforderlichen Wärme verbrannt werden mag.

Statt nach dieser Arbeitsweise verfahre ich auch wohl so, dass ich die höchste aus dem Brennstoffe erhältliche Temperatur zum Erhitzen des Dissociationsrohres ausnutze und erst dann die noch in den Verbrennungsgasen enthaltene Wärme zur Dampfüberhitzung und endlich zur Dampferzeugung verwerte.

Wenn Kohle für die Dissociation angewandt wird, so kann der gewöhnliche Kohlendestillationsprozess mit dieser Arbeit vereinigt werden, um alle Nebenprodukte aus den Kohlen zu gewinnen, ehe man den Dampf in die Retorten eintreten lässt.

Der in *B* angesammelte Wasserstoff tritt von hier aus nach Bedarf in galvanische Zellen folgender Konstruktion: Ein Metallkasten *F* nimmt den Wasserstoff auf. Ersterer ist mit einer Kohlenplatte abgedeckt, trägt einen Rahmen *J* aus Glas oder anderem nicht leitendem Materiale und auf diesem einen als negative Elektrode dienenden Eisenkörper *K*, der, wie erwähnt, mit magnetischem Eisenoxyd überzogen worden ist. Der durch die Kohlenplatte als Boden und den Rahmen *J* als Seitenwand gebildete Raum enthält den Elektrolyten, z. B. angesäuertes Wasser.

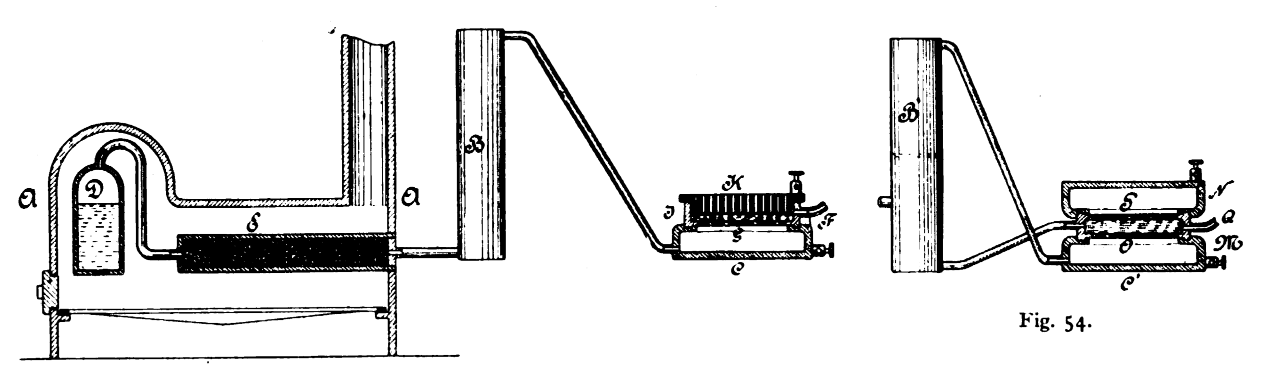


Fig. 53.

Fig. 54.

Figur 54 zeigt eine Modifikation des Apparates für den Fall, dass man in der Dissociationsretorte Kohlenstoff verwenden will.

Der Behälter *B* enthält ein poröses Diaphragma, wie z. B. Thon, durch welches Wasserstoff leicht diffundiert. Von den beiden Abteilungen dieses Behälters wird die obere daher vorwiegend mit Wasserstoff, die untere mit Kohlensäure gefüllt sein, welche Gase zuerst in besondere Sammelbehälter oder gleich in galvanische Zellen übergeführt werden mögen.

Solche galvanische Elemente bestehen aus zwei Metallkästen *M* und *N*, von denen einer, *M*, zur Aufnahme von Wasserstoff, der andere, *N*, zur Aufnahme von Kohlensäure bestimmt ist. *O* und *P*



sind Kohlenplatten; *Q* ist ein mit dem Elektrolyten gefülltes Gefäss aus nicht leitendem Materiale. Auch Luft kann an Stelle der Kohlensäure als negative Elektrodensubstanz benutzt werden."

Recht interessante Gesichtspunkte enthält auch eine amerikanische Patentschrift von V. W. Blanchard (U. S. A. P. Nr. 268174 aus dem Jahre 1882) obwohl sie in keinem der neueren Werke über galvanische Elemente erwähnt worden ist. Blanchard konstruiert einen Bleiakkumulator, den er durch Sauerstoff und Wasserstoff möglichst lange geladen zu erhalten sucht.

Fig. 55.

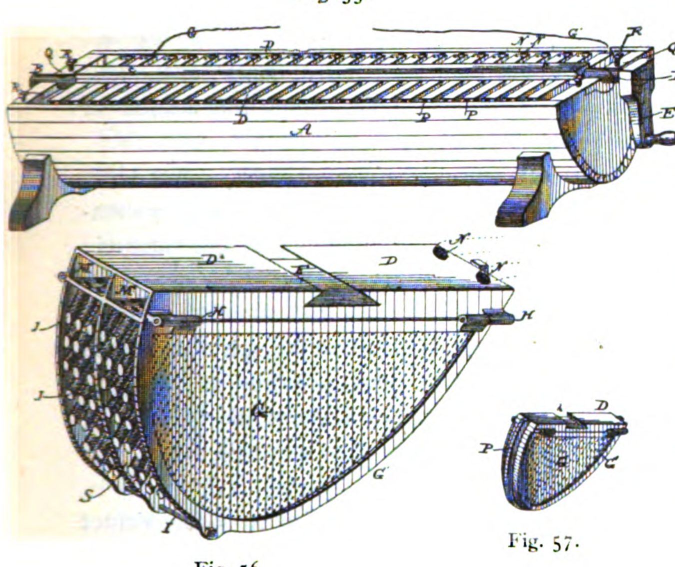


Fig. 56. Fig. 57.

Die Form des Elementes ist aus Figur 55 ersichtlich, während die Figuren 56 und 57 einzelne Elektroden darstellen.

A ist ein halbzylindrisches Gefäss zur Aufnahme des Elektrolyten und der Elektroden *D*, welche mittels der schwalbenschwanzförmigen Nute *F* und einer entsprechend geformten Leiste *C* auf der in den Lagern *Q* drehbar gelagerten Welle *C* gehalten werden. *E* ist eine Kurbel.

Mittels der Schrauben *R* können die Lager *Q* und damit die Welle mit allem, was daran hängt gehoben und gesenkt werden. Der Zweck dieser Einrichtung ist der, dass beim Einsenken der Elektrodenkörper durch die um letztere gelegten Gummibänder *P* wasserdicht von einander geschiedene Zellen gebildet werden, die ein Hintereinanderschalten der Elektroden gestatten.

Die Elektrodenkörper bilden Taschen mit Gaszuleitungskanälen *M* und *M'*, von denen aus durch die Scheidewände *S* gelochte Bleirohre *J* in die Taschen führen und sich bis an die Aussenwände der Elektroden erstrecken, hier aber geschlossen sind. Durch Öffnungen *N* wird den Kanälen *M* und *M'* Wasserstoff, bezw. Sauerstoff zugeführt. Die Seitenwände der Elektrodentaschen bestehen aus porösen Platten *G*, welche gleich Thüren in den bei *H* drehbar aufgehängten Rahmen *G'* befestigt sind. Diese durch Bolzen *I* zusammengehaltenen Thürklappen lassen sich öffnen, so dass man die Taschen mit wirksamen Massen füllen kann.

Die Füllungen bestehen aus Bleisuperoxyd oder einem ähnlich wirkenden Oxyde auf der einen Seite und metallischem Blei auf der andren Seite. In die Superoxydtasche wird Sauerstoff, in die Metalltasche Wasserstoff eingeleitet. Die Elektroden werden so auf die Welle geschoben, dass sich in den durch die Gummistreifen gebildeten Zellen je eine Oxyd- und eine Metalltasche einander gegenüber befinden.

Für den Fall, dass die Massen in den Taschen trotz der Gaszufuhr unwirksam werden, werden die alten Elektroden durch frische ersetzt. Zu diesem Zwecke ist, wie aus Figur 56 ersichtlich, noch eine zweite Leiste *C* auf der Welle *B* angebracht. Man schiebt nun auf diese die frisch gefüllten Elektrodenkörper, indem man Filz- oder andere Isolierkörper zwischen dieselben setzt, dreht dann mittels der Kurbel *E* die Welle, bis die neuen Elektroden im Troge, die anderen oben stehen. Die ausgenutzten Elektroden werden abgenommen, und zwecks Regenerierung der wirksamen Masse, durch Oxydation einerseits und durch Reduktion andrerseits, entleert. Es entsteht also keinerlei Betriebsunterbrechung. Für die Regeneration der Elektrodenfüllungen, werden ausserdem noch einfache Röstöfen beschrieben.

Auch Westphal verwarf in seiner am 16. Dezember 1880 angemeldeten Patentschrift (D. R. P. Nr. 22393) auf Apparate zur Erzeugung elektrischer Ströme aus Kohle schon die direkte Verwendung der Kohle als Lösungselektrode, indem er dieselbe zuerst auf Wassergas, bezw. gewöhnliches Generatorgas verarbeitete und diese Gase einer Sauerstoffelektrode gegenüber in Gasbatterien zur Stromerzeugung nutzbar zu machen suchte. Für die Konstruktion geeigneter Elemente stellte er schon damals folgende Grundsätze auf:

1. Man kann die Gase vermittelst Platten aus Metall, die mit kleinen Höhlungen, bezw. Kämmen, Bürsten etc. versehen sind, fangen, und diese mit



Gasen gefüllten Platten unter Wasser führen, und so den zur Erzeugung eines Polarisationsstromes geeigneten Zustand herbei führen.

2. Man kann die Gase in Form von Strömen in Rinnen, deren Öffnung nach unten zu gekehrt ist, und deren Neigung wenig von der Horizontalen abweicht, unter Wasser emporfliessen lassen, wodurch gleichfalls das Gas in geeigneter Berührung mit dem Wasser und dem Metall gehalten wird.

3. Man kann die unter Druck stehenden Gase unter Wasser durch Diaphragmen, welche aussen mit leitendem Materiale bekleidet sind (vergl. Mond's Element), oder durch Diaphragmen ganz aus porösem leitendem Materiale pressen, so dass sie, in Form kleiner Bläschen hervortretend, zugleich mit der Flüssigkeit und dem Metall in Berührung stehen.

4. Man kann die Gase aus freien Öffnungen unter Wasser in Form kleiner Bläschen austreten und diese an geeigneten Platten aus Metall emporsteigen lassen, so dass sie mit denselben in steter Berührung bleiben.

5. Man kann die Gase durch Röhren leiten, welche porös sind und mit leitenden Materialien in Stückchenform, bezw. Körnerform (Koks, Schrot etc.) gefüllt sind. Diese Röhren sind reihenweise in mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. gefüllten Basins Bassins vertikal oder geneigt angeordnet. Durch die porösen Wandungen dringt die Flüssigkeit in das Innere dieser Röhren, und es kommt so durchgeleitetes Gas und Flüssigkeit mit der leitenden Elektrode in Stückchenform in geeignete Berührung.

6. Man kann schliesslich die Gase an porösen Diaphragmen, bezw. leitenden Membranen vorbeileiten, welche auf der einen Seite mit gut leitendem Material bekleidet sind, mit der anderen aber die leitende Flüssigkeit begrenzen.

Die in dem Diaphragma bezw. der Membran (tierische Haut bezw. Pergamentpapier) enthaltene Flüssigkeit leitet den Prozess der Strombildung ein, wobei das nötige Wasser bei der Strombildung sich von selbst bildet.

Die nach diesen Richtungen hin konstruierten Apparate sind in den Zeichnungen dargestellt und können noch verschiedene Modifikationen erfahren.

In Figur 58 sind in Holzkästen *B* die Walzen *AA* und A^1A^1 angeordnet, welche aus leitendem Material bestehen, das zugleich von der angewendeten Flüssigkeit nicht angegriffen wird. Über je eine obere und untere Walze *A* und A^1 geht ein breites, endloses Band *b* aus Gummi, auf dessen einer Seite eine Reihe kleiner gasschöpfender Schaufeln *a* befestigt sind, die auf irgend eine Weise stets mit den Metallwalzen in leitender Verbindung stehen.

In der beiliegenden Zeichnung ist diese Verbindung dadurch erreicht, dass die Schaufeln vermittelst Bleiniete mit dem auf der Innenseite des Bandes *b* liegenden endlosen Bleistreifen *c*, Figur 60, und dem Gummiband fest verbunden sind. Über den oberen Walzen sind kleine Glocken *C* angebracht, welchen die zu verwendenden Gase mittels Röhren bezw. Schläuche zugeführt werden. Wird nun das Band *b* in der Pfeilrichtung bewegt, so schöpfen die Schaufeln *a* das in der Glocke *C* befindliche Gas und führen dasselbe unter die im Kasten *B* bis circa zu der oberen Walze *A* stehende Flüssigkeit.

Ein zweites endloses Band b^1 führt auf dieselbe Weise atmosphärische Luft eventuell Sauerstoff in die Flüssigkeit herab.

Setzt man nun die beiden Schaufelsysteme durch einen Leitungsdraht in leitende Verbindung, so entsteht durch chemische Verbindung beider Gase ein kräftiger Strom von hoher elektromotorischer Kraft und völliger Konstanz. Um den Abstand der beiden Schaufelsysteme von einander und damit den inneren Widerstand des Elementes konstant zu erhalten, sind zu beiden Seiten des Kastens die Holzleisten *dd* befestigt, zwischen welchen sich die Bänder zu beiden Seiten führen.

Die Menge der zu schöpfenden Gase richtet sich nach dem Volumenverhältnis, in welchem sich dieselben verbinden. Bei gleichen Durchmessern und Schaufelgrössen erhalten die Walzen *A* durch Zahnradübertragungen etc. Geschwindigkeiten, welche jenem Verhältnis proportional sind. Bei Anwendung von Gasen, welche wieder gasförmige Produkte liefern, muss für die Abführung derselben gesorgt werden, und zwar geschieht dieses dadurch, dass man die Bänder in geeigneter Ebene empor und über die Leitwalze *D* führt.

An dieser steigen die Gase hoch, ohne in die Sammelglocke *C* zu gelangen. Durch Vermehrung solcher Kästen und geeignete Schaltung derselben ist man im Stande, Ströme von beliebig hoher elektromotorischer Kraft und innerem Widerstand zu erzeugen.

Da vornehmlich jene Stellen, in welchen sich Gas, Wasser und Metall berühren, der Sitz der elektromotorischen Kraft sind, so kann man zur Vermehrung dieser die Schaufeln mit kleinen bienenzellenartigen Höhlungen oder Kämmen, Bürsten,



Koksstückchen, Sieben etc. versehen, dieselben mit Platinmoor oder schwammartigem Blei etc. bedecken.

Fig. 61 und 62 stellen einen Apparat dar, welcher nach den unter 2. angegegeben Bedingungen konstruiert ist.

In einem Kasten aus Holz stehen in etwas gegen die Vertikale geneigten Ebenen eine Reihe schwach ansteigender Rinnen A und A^1 aus Metall, deren Öffnung nach unten zugekehrt ist und deren eine Kante etwas höher als die andere liegt, wie dieses in Figur 61 angedeutet ist.

Unter jede dieser Rinnen einer Reihe wird von Vorlagen E aus durch die mit Hähnen h versehenen Röhren j Gas unter Druck geleitet. Dasselbe fliesst alsdann diesen Rinnen entlang empor und erlaubt so auf diesem Wege durch gleichzeitige Berührung mit dem Metall der Rinnen und der Flüssigkeit eventuell mit Zuhilfenahme der oben aufgeführten Füllmittel, als Koks, Bürsten, Blei- und Platinschwamm, Sieben etc., die Bildung elektrischer Ströme, welche von den Rinnen abgeleitet werden können, Die restierenden gasförmigen Produkte, wie Kohlensäure bei Anwendung von Wassergas und Generatorgas einerseits und andererseits Stickstoff bei Anwendung von atmosphärischer Luft, steigen durch die an den höchsten Stellen der Rinnen befindlichen Öffnungen k empor und sammeln sich in darüberstehenden Glocken G, von wo sie, falls noch brennbare Gase vorhanden sind, zur weiteren Benutzung abgeführt werden können. Um nun die unter die Rinnen zu leitende Quantität Gas überall gleich gross zu machen, haben die Röhren f kleine Öffnungen auf der Unterseite, deren Querschnitt oder besser deren Anzahl proportional der Höhe des darüber stehenden Wassers ist. Etwa zu viel untergeleitetes Gas entweicht über die kürzere Kante der Rinnen, wird aber von den nächsten darüberliegenden sofort aufgefangen und zur Strombildung verwendet.

In Figur 63 ist eine Modifikation dieses Apparates dargestellt, in welchem die schwach ansteigende Rinne durch einen Draht gebildet wird, welcher spiralförmig um ein Metallrohr gewickelt ist. Durch feine Öffnungen im Boden strömt das Gas in Bläschen aus und wird durch den schraubenförmigen Draht gezwungen, selbst in einer Schraubenlinie emporzusteigen, wodurch erzielt wird, dass das Gas so lange wie möglich in Kontakt mit der Metallröhre und der Flüssigkeit bleibt. Eine Anzahl solcher Röhren, in vertikalen Reihen in einem Gefäss angeordnet, deren eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff gespeist wird, gestatten bei grosser Ausnutzung des Raumes die Erzeugung von Strömen beliebiger Intensität.

Figur 64 und 65 zeigen einen Apparat, bei welchem Diaphragmen aus Thon etc. in Anwendung gebracht worden sind.

Konzentrisch angeordnete poröse Thonzellen z sind durch geeignete Deckel an beiden Enden hermetisch verschlossen, so dass eine Anzahl ringförmiger zylindrischer Räume entsteht. Die mit W bezeichneten Räume sind mit verdünnter Schwefel-

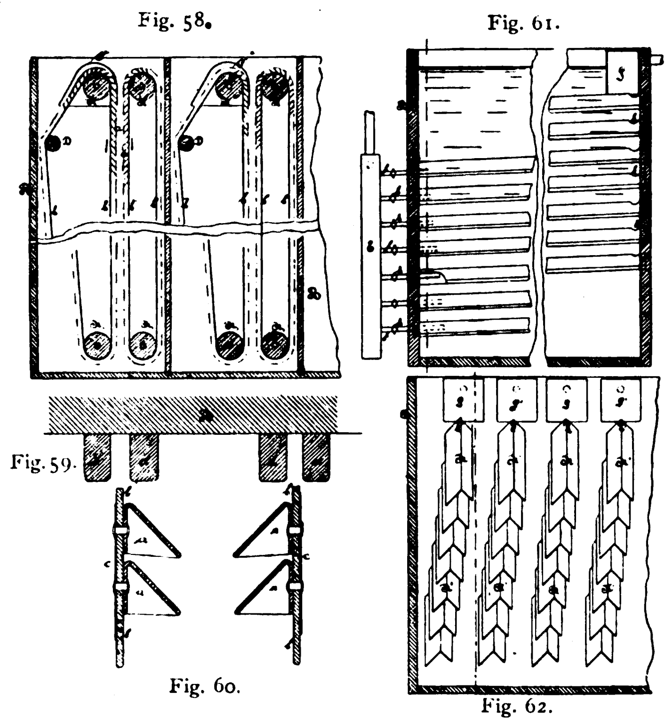


Fig. 58. Fig. 59. Fig. 60. Fig. 61. Fig. 62.

säure gefüllt und werden durch die Röhren x stets mit jener Flüssigkeit gefüllt erhalten.

Durch das Rohr Y werden die Räume H in der durch die Verbindungsröhren $y^1 y^2$ vorgeschriebenen Weise mit Wasserstoff gefüllt, während durch Rohr Z^1 den Räumen O Sauerstoff zugeführt wird. Diejenigen Seitenwände der Zellen, welche mit den Gasen in Berührung kommen, sind mit Flechtwerk, Sieben oder Bürsten aus Metall versehen bezw. mit leitendem Material in Körnerform gefüllt, kurz, auf irgend eine Weise derart leitend gemacht, dass sich Gas, Wasser und Luft an vielen Punkten zugleich berühren, ohne dass jedoch die Porosität der Wände beeinträchtigt wird. Aus den Räumen W dringt alsdann die Flüssigkeit durch die porösen Zellen hindurch und rieselt zwischen den letzteren und dem Metallgeflecht herab. Hierdurch ist gleichfalls die

Bedingung zur Entstehung des Polarisationsstromes erfüllt. Die in den Gasräumen sich ansammelnde Flüssigkeit gelangt durch die Rohre *v* in einen darunterstehenden Wasserbehälter, der zugleich die Kommunikation zwischen den Gasen nnd der atmosphärischen Luft verhindert. Rohr *s* und *t* dienen dazu, die sich etwa bildenden oder bei Anwendung atmosphärischer Luft schon vorhandenen untauglichen Gase, wie Stickstoff und Kohlensäure, abzuführen.

Man kann nun auch, wie unter 3. erwähnt, die Gase durch die Diaphragmen drücken und alsdann

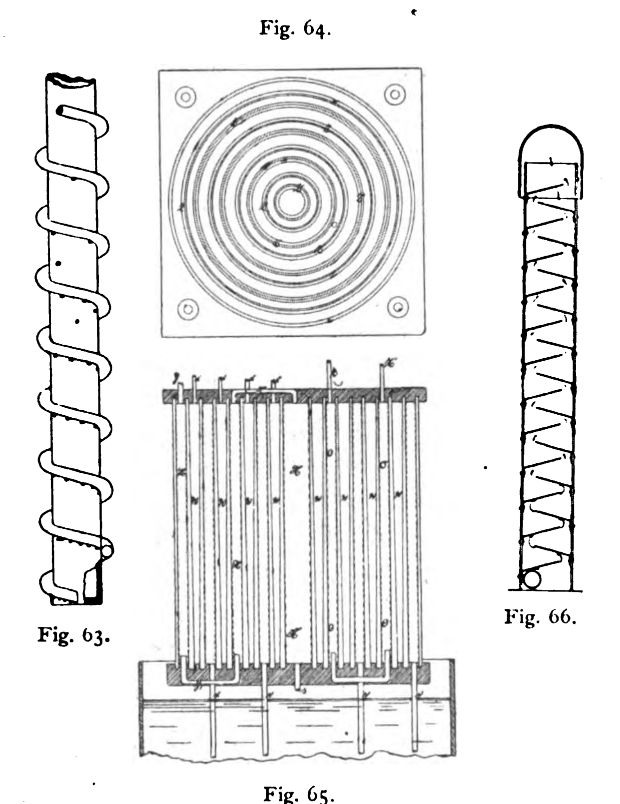


Fig. 64.

Fig. 63.

Fig. 66.

Fig. 65.

das Metallflechtwerk auf den dem Wasser zugekehrten Flächen der Zellen befestigen. Ist das Diaphragma selbst leitend, wie poröse Kohle, so ist natürlich die Anbringung des Geflechtes überflüssig.

Eine nach den unter 4. angegebenen Bedingungen konstruierte Elektrode ist in Fig. 66 dargestellt. Dieselbe besteht aus einer Reihe über einander angeordneter, unter einander verbundener Winkel aus geeignetem, leitendem Material. Der längere Schenkel derselben ist nach oben geneigt, so dass Gas an demselben emporsteigen und über die Kante desselben entweichen kann. Da nun der darüberliegende Winkel mit seinem kürzeren Schenkel diese Kante überragt, so wird das Gas von diesem Winkel aufgefangen und in entgegengesetzter Richtung an dem längeren Schenkel dieses Winkels emporgeleitet etc. Das Gas, welches unten aus feinen Öffnungen einer Röhre entströmt, wird also stets mit der Elektrode in Berührung gehalten und kann dieselbe in keinem Fall verlassen.

Den in Fig. 63 konstruierten Apparat kann man auch derart verändern, dass er die unter 6. angegebenen Bedingungen erfüllt und ebenso wirkt, wie der in Fig. 64 und 65 dargestellte Apparat.

Man hat in diesem Fall nur nötig, über die Drahtspirale noch eine leitende Membran, tierische Haut bezw. Pergamentpapier zu wickeln. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt darin, dass kein Gas unter der Spirale hervortreten und entweichen kann. Die zur Strombildung unerlässliche Flüssigkeit kann man dadurch in diesem zylindrischen, spiralförmigen Raum erhalten, dass man die Drähte, ja selbst die innere Seite der Membran mit schwammigem Blei etc. bedeckt, welches dann die Flüssigkeit aufsaugt und festhält.

Endlich kann man auch nach dem unter 4. angegebenen Verfahren das Gas unter Wasser in Form kleiner Bläschen ausströmen und an den Wänden einer etwas von der Vertikalen abweichenden Metallplatte, die zugleich mit Unebenheiten, Bürsten, Kohlenstückchen etc. versehen ist, emporsteigen lassen, oder endlich durch eine Reihe dicht über einander liegender Siebe hindurchstreichen lassen, wodurch gleichfalls die Bläschen mit dem Metall und der Flüssigkeit in innige Berührung kommen und die Bildung von Strömen erlauben.

An Stelle des Wassergases oder des Generatorgases lassen sich nun auch Wasserstoff, Kohlenoxyd, überhaupt alle Gase und dampfförmigen Körper verwenden, welche im Stande sind, Sauerstoff aufzunehmen oder mit ähnlichen Gasen oder dampfförmigen Körpern chemische Verbindungen einzugehen.

Vermittelst dieses Verfahren lassen sich nun auch Gase noch nutzbar machen, welche entweder an und für sich wenig geneigt sind, sich mit anderen Gasen zu verbinden, oder welche durch zu grosse Verdünnung mit indifferenten Gasen unentzündbar geworden sind.

Man kann endlich auch, und dieses mit Vorteil, die beiden das Wassergas bildenden Gase, Wassergas und Kohlenoxyd, von einander sondern und dieselben gesondert verbrauchen.

Diese Trennung kann entweder auf chemischem oder mechanischem Wege durch Zentrifugalkraft



(Dr. O. Braun's Patent) bewirkt werden, ebenso auch durch Dialyse.

Der Vorteil, der sich bei der Anwendung von reinem Wasserstoff darbietet, ist bedeutend, da die elektromotorische Kraft desselben höher als die des Mischgases ist und daher die Apparate bedeutend kleiner gemacht werden können; ferner aber wird jeder Kraftverlust bei der Ausnutzung des Gases vermieden, der stets mit der Abführung der Verbrennungsprodukte verknüpft ist, wenn man den Apparaten nicht zu grosse Dimensionen geben will.

Die Wahl der gas- bezw. dampfförmigen Körper kann auch derart getroffen werden, dass sich bei der Verbindung derselben nutzbare Produkte ergeben, wie dieses z. B. bei Anwendung von schwefliger Säure und Luft geschieht, indem sich hierbei Schwefelsäure bildet.

Vorstehende Referate bilden nur eine Auslese des Besseren unter den besonders in der Patentlitteratur der verschiedenen Länder versteckten Beiträgen zur Lösung des grossen Problemes, für welches ohne Zweifel schon ein grösserer Arbeitsaufwand geopfert worden ist, als man nach dem allgemeiner Bekannten anzunehmen geneigt ist. Mögen diese Opfer keine vergeblichen gewesen sein! Sie enthalten manchen guten Fingerzeig zum Ziele.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Leitungsvermögen der Kohle für Wärme und Elektricität. L. Cellier, Wied. Ann. **61**, 511—526 (1897). Die Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob das Leitvermögen der Kohle für Elektricität mit ihrer Leitfähigkeit für Wärme in demselben einfachen Verhältnis steht, wie diejenige der Metalle; es zeigte sich, dass der Quotient, Wärmeleitvermögen / Elektrisches Leitvermögen, bei verschiedenen Kohlensorten nicht annähernd konstant ist, wie bei den Metallen. Folgende Tabelle giebt die Resultate wieder.

	t^0	k_w	k_e
Graphit	6,84	0,701	$13{,}049 \cdot 10^{-9}$
Retortenkohle	9,04	0,400	$185{,}36 \cdot 10^{-9}$
Pariser Bogenlichtkohle	7,83	0,494	$267{,}88 \cdot 10^{-9}$
Bogenlichtkohle von Siemens & Halske	9,04	0,367	$146{,}32 \cdot 10^{-9}$

H. D.

Über die elektrische Leitung verdünnter Gase. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt. Wied. Ann. **61**, 737—747. Die Hypothese, dass die Leitung der Elektricität durch verdünnte Gase und Flammen eine rein elektrolytische ist, die ja sehr viele Einzelerscheinungen zu erklären vermag, gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn die durch den Strom gebildeten Mengen dem Faradayschen Gesetz gehorchen. Dementsprechende Untersuchungen sind Gegenstand dieser Arbeit. Als Stromquelle diente eine Akkumulatoren-Batterie von 1000 Elementen, da durch die grossen auf einmal bewegten Elektricitätsmengen eines Induktoriums fast alle Gase zersetzt werden, die Toepler'schen Influenzmaschinen zu kleine Stromstärken geben. — Es wurden Versuche mit Chlorwasserstoff und Haloidquecksilbergasen gemacht. Das gebildete Halogen wurde im ersten Falle durch Quecksilberdämpfe, im zweiten durch glühende Silberspiralen aufgefangen, welche auf dem Wege der Gase zur Luftpumpe sich befanden. Ein Silbervoltameter wurde eingeschaltet. Es zeigte sich, dass ausserordentlich viel weniger Chlor entwickelt war als dem Faraday'schen Gesetz entsprach, bei $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 höchstens 6 % der geforderten Menge. Verf. schliessen daraus, dass man die Hypothese von der elektrolytischen Leitung der Gase fallen lassen muss, zumal die elektrische Leitung der einatomigen Gase unter allen charakteristischen Erscheinungen der Gasentladung, deren Zerlegung man annehmen müsste, und einige andere Erscheinungen auch dagegen sprechen. H. D.



ORGANISCHE CHEMIE.

Über die Metallverbindungen des Pyridins und die Elektrolyse des Pyridins. L. Pincussohn. Ztschr. anorg. Chem. **14**, 379—403. Die Arbeit enthält zunächst ein eingehendes Referat der bisher über die Metallverbindungen des Pyridins veröffentlichten Arbeiten, sodann einen ersten Teil mit einer Reihe Synthesen von Pyridin-Doppeltsalzen

auf rein chemischem Wege, und einen zweiten Teil enthaltend Versuche auf elektrochemischem Wege. Verf. wiederholte die Versuche von Ahrens (diese Ztschr. 2, Heft 26), doch gelang es ihm nicht, mehr als spurenweise Piperidin zu erhalten, während Ahrens 95 % der theoretischen Menge erhielt. Den braunen Körper, den Ahrens nur in zwei Fällen erhielt, erhielt Verf. regelmässig, wenn die Stromdichte hoch genug war (bei $D_k = 1$ Amp./qdm z. B. nicht), doch gelang es ihm nicht ein fassbares Produkt daraus zu isolieren. In dem Kathodenraum erhielt Verf. eine Base, die Ahrens nicht erwähnte, die nach den Analysen annähernd der Formel C_5H_7NO entsprach (der Unterschied zwischen den aus der Formel berechneten und den gefundenen Zahlen ist allerdings zum Teil 4 %). Verf. glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu können, „dass bei den Ahrendschen Versuchen gewisse nicht näher untersuchte Umstände obwalten, von deren Vorhandensein wohl Ahrens selbst kaum Kenntnis hatte, da er in seinen Arbeiten nichts darüber angiebt.“

H. D.



AUS DEN BIS JETZT EINGELAUFENEN WINTER-VORLESUNGSVERZEICHNISSEN DER HOCHSCHULEN MIT DEUTSCHER UNTERRICHTSSPRACHE.

(Fortsetzung von S. 151.)

I. Universitäten.

Erlangen.

Fischer: Anorganische Experimentalchemie. Praktische Übungen im chemischen Laboratorium. — Wiedemann: Experimentalphysik (Mechanik und Elektricität). Physikalisches Praktikum für Chemiker. Übungen für Fortgeschrittenere. — Busch: Spezielle Chemie der Metalle. Kolloquium über neuere chemische Litteratur. — Schmidt: Physikalische Chemie. — Simon: Ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik.

Giessen.

Wiener: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. Anleitung zu selbständigen Arbeiten. Physikalisches Kolloquium. — Fromme: Theoretische Elektrodynamik. Übungen in theoretischer Physik. — Naumann: Anorganische Experimentalchemie. Technisch-thermochemische Berechnungen. Praktische Untersuchungen und Übungen im chemischen Laboratorium. Untersuchung von Nahrungsmitteln und technischen Erzeugnissen. — Schön: Analytische Chemie. — Elbs: Chemische Übungen und Untersuchungen im physikalisch-chemischen Laboratorium. Elektrochemisches Praktikum. Elektrochemie, theoretisch und experimentell. Einführung in die organische Chemie. — Schneider: Einführung in die organische Chemie.

Göttingen.

Riecke: Experimentalphysik, II. Teil. (Magnetismus, Elektricität und Wärme). Absolute Maasse. — Riecke und Voigt: Übungen; physikalische Arbeiten. — Mollier: Thermodynamische Messungen. Thermodynamisches Praktikum. — Wiechert: Magnetismus. — Wachsmuth: Hertz'sche Versuche. Gleichstromtechnik. — Des Coudres: Elektrotechnisches Praktikum. — Nernst: Physikalische Chemie (Molekulartheorie, Verwandtschaftslehre). Akkumulatoren. Physicochemisches Praktikum. Physicochemisches Kolloquium. — Küster: Elektrometallurgie. Elektropräparatives Praktikum. — Abegg: Physikalische Methoden der Chemie. — Wallach: Anorganische Experimentalchemie. Chemische Übungen. — Kerp: Spezielle anorganische Chemie. Synthetische Methoden der organischen Chemie. Polstorff: Pharmazeutische Chemie. Nahrungsmittelverfälschung. — Fischer: Chemische Technologie, I. Teil. Unfallverhütung mit Excursionen. — Voigt: Elemente der theoretischen Physik. Allgemeine Elektricitätslehre. — Klein: Mechanik, I. Teil. Übungen zur Mechanik.

Prag.

Lecher: Experimentalphysik I. Praktische Übungen. Anleitung zu selbständigen Untersuchungen. — Geitler: Praktische Übungen. Über Maximum- und Minimumprobleme in der Physik. — Jaumann: Experimentalphysik. — Lipprich: Theorie der Elasticität. Elektrostatik. — Goldschmidt: Anorganische Chemie. Chemische Experimentierübungen im Anschlusse an vorstehende Vorlesungen. Chemische Übungen. Analytisch-chemische Übungen für Mediziner. Anleitung zu selbständigen chemischen Untersuchungen für Vorgeschrittene. — Gintl: Grundzüge der massanalytischen Bestimmungsmethoden mit praktischen Übungen. — Becke: Allgemeine Mineralogie.

Wien.

Lieben: Allgemeine Chemie, I. Teil (anorganische). Chemische Übungen für Anfänger. Arbeiten im chemischen Laboratorium für Vorgeschrittene. Chemische Übungen für Mediziner. — Weidel: Allgem. Chemie (anorganische, I. Teil). Chemische Übungen für Anfänger. Arbeiten im chemischen Laboratorium für Vorgeschrittene. — Lippmann: Organische Chemie I. Chemische Übungen für Anfänger. Arbeiten im chemischen Laboratorium für Vorgeschrittene. — Zeisel: Die Zuckerarten. — Herzig: Über Alkaloide. — Blau: Über Terperne- und Kampher-Besprechung der neueren Litteratur. — Wegscheider: Einleitung in die quantitative Analyse. Grundzüge der theoretischen und physikalischen Chemie. — Natterer: Methoden der chemischen Analyse.



II. Technische Hochschulen.

Aachen.*)

Studienplan für Hütteningenieure.

I. Studienjahr. Intze: Baukonstruktion. — Hermann: Technologie I. — Classen: Experimental-Chemie anorgan. Teil. — Jürgens: Höhere Mathematik I. — Ritter: Mechanik I. — Wüllner: Experimental-Physik I.

II. Studienjahr. Grotrian: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. — Classen: Anorgan. Praktikum. — v. Mangoldt: Höhere Mathematik II. — Wüllner: Ausgewählte Kapitel der mathem. Physik. Übungen im physikalischen Laboratorium. — Wien: Physikalische Technik.

III. Studienjahr. Grotrian: Elektrotechnik II. Elektrotechnisches Praktikum. — Vater: Encykl. Maschinenlehre — Arzruni; Krystallographie und Mineralogie. — Bredt: Chemie des Benzols und Pyridins. — Classen: Anorgan. und elektrochemisches Praktikum. Elektrolyse. — Stahlschmidt: Technische Chemie.

IV. Studienjahr. Classen: Anorgan. und elektrochemisches Praktikum. Galvanoplastik und Darstellung von Chemikalien mittels Elektrolyse. — Dürre: Anleitung zu metallurgischen Versuchen. — Stahlschmidt: Chemische Fabrikanlagen.

Aachen.*)

Studienplan für Elektrochemiker.

I. Studienjahr. Intze: Baukonstruktion. — Hermann: Technologie I. — Classen: Anorgan. Experimental-Chemie. — Jürgens: Höhere Mathematik I. — Ritter: Mechanik I. — Wüllner: Experimental-Physik I.

II. Studienjahr. Köchy: Maschinen-Elemente. — Lüders: Maschinenkunde I. — Arzruni: Krystallographie und Mineralogie. — Classen: Massanalyse. — Schulz: Aufbereitungskunde. — Stahlschmidt: Technische Chemie. — van der Borght: Nationalökonomie I und II. — Wien: Mechanische Wärmetheorie.

III. Studienjahr. Lüders: Maschinenkunde II. — Lynen: Maschinenbau. — Pinzger: Wassermotoren. — Dürre: Eisenhüttenkunde. Entwerfen von Hüttenanlagen. Hüttenmännische Probierkunst. — Holzapfel: Lagerstättenlehre.

IV. Studienjahr. Metallurgischen Versuche. Arbeiten im Laboratorien u. s. w.

Berlin. (Bergakademie.)

Franke: Bergbaukunde, I. Teil. Bergbauliche Übungen. Aufbereitung. — Kerl: Allgemeine Hüttenkunde. Löthrohrprobierkunst. Chemische Technologie. — Pufahl: Allgemeine Probierkunst. Technische Gasanalyse. — Wedding: Eisenhüttenkunde. — Entwerfen von Eisenhütten-Anlagen. — Brelow: Entwerfen von Eisenhütten-Anlagen. Zeichnen. Darstellende Geometrie. — Hörmann: Mechanik. Maschinenlehre. Metallurgische Technologie. — Schneider: Markscheide- und Messkunst, I. Teil. Praktische Übungen in der Markscheide- und Messkunst. — Eskens: Bergrecht, I. Teil. Post: Wohlfahrtspflege (Freiwilliger Arbeiterschutz). — Gebauer: Baukonstruktionslehre. — Kötter: Analytische Geometrie der Ebene. Differential-Rechnung. Mathematisches Repetitorium. — Scheibe: Mineralogie. Mineralogische Übungen. — Koch: Petrographie. Petrographische Üebungen. Methode der Gesteinsuntersuchung. — Beyschlag: Geognosie. Lagerstättenlehre. — Wahnschaffe: Allgemeine Geologie. Geologie des Quartärs. Praktische Übungen in der Bodenuntersuchung. — Keilhack: Ausgewählte Kapitel der praktischen Geologie. — Ebert: Paläontologische Übungen. — Finkener: Übungen im Laboratorium für Mineral-Analyse.

Darmstadt.

Berndt: Beschreibende Maschinenlehre. — Chelius: Mineralogie. — Dieffenbach: Chemische Technologie. Elektrochemie. Chemisches und elektrochemisches Praktikum. — Finger: Organische Chemie I. Kolloquium über organische Chemie. Theerfarbstoffe I. Gundelfinger: Höhere Mathematik I. — Henneberg: Technische Mechanik. — Heyl: Anorganische Chemie, spezieller Teil. — Kittler: Elemente der Elektrotechnik. Elektrotechnisches Praktikum. — Kolb: Analytische Chemie. — Krauss: Mechanische Technologie. Maschinenzeichnen. — Lepsius: Geologie und Gesteinslehre. Mineralogisches und geologisches Praktikum. — Lincke: Maschinenelemente. Konstruktions-Übungen hierzu. — Schering: Physikalisches Praktikum. — Staedel: Anorganische Chemie. Chemisches Praktikum. — Wiener: Darstellende Geometrie I. — Wirtz: Elektrotechnische Messkunde. — Zeissig: Experimental-Physik.

Dresden.

Bergt: Geologie der Alpen. Elementare Krystallphysik. — Bohmert: Theoretische Nationalökonomie. — Drude: Technische Mikroskopie auf pflanzenphysiologischer Grundlage. Praktikum in technischer Mikroskopie. — Fischer: Allgemeine Maschinenlehre. Dampfhammer. Technisches Zeichnen. Skizzieren. — Foerster: Spezielle Elektrochemie. Kolloquium über ausgewählte Kapitel aus der speziellen anorganischen Chemie. Grundzüge der neueren chemischen Verwandtschaftslehre. — Fuhrmann: Anwendungen der Differential- und Integralrechnung. — Hallwachs: Grundzüge der Elektrotechnik. Elektrochemische Übungen für Chemiker. Grössere elektrotechnische Spezialarbeiten. — Hartig: Allgemeine mechanische Technologie. Technologisches Praktikum für die Fasertechnik. Spinnerei. Hempel: Metallurgie. Chemische Grossindustrie. Brennmaterialien und Beleuchtungsstoffe. Theorie der Verbrennung. Anorganisch-chemisches Praktikum (qualitative Analyse). Anorganisch-chemisches Praktikum (quantitative Analyse, technische Titriermethoden, Gasanalyse, Elektrolyse). — Heyn: Hochbaukunde. — Kalkowsky: Mineralogie. Krystallographische und mineralogische Übungen. — Krone: Theorie und Praxis der Photographie. Lichtpausen, Vergrösserung und Projektion. Farbige Tonungsprozesse. Photographie durch das Mikroskop. — v. Meyer: Organische Chemie. Organisch-chemisches Praktikum. Kolloquium (freie Vorträge über wichtige Probleme der Chemie. — Möhlau: Chemische Technologie der aromatischen Verbindungen, III. Teil. Organische Farbstoffe. Chemische Technologie der Gespinnstfasern. Praktikum für Farbenchemie und Färbereitechnik.

*) Über die Vorlesungen und Übungen betreffend Metallhüttenkunde, Elektrometallurgie und Lötrohrprobieren sind noch keine endgültigen Bestimmungen getroffen. Wir werden nachträglich darüber berichten.



Pockels: Physikalische Messkunde. Anwendungen der neueren Thermodynamik auf chemische Probleme. — Renk: Ableiterhygiene. Erste Hilfeleistung bei Unglücksfällen. Übungen im Untersuchen von Nahrungs- und Genussmitteln. — Schubert: Die Praxis der Papierfakrikation. — Toepler: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. — Walther: Die chemischen Fortschritte des Jahres 1896. — Freiherr von Welk: Verfassungsrecht. Gewerberecht.

Freiberg. (Bergakademie.)

I. Studienjahr. Papperitz: Höhere Mathematik, I. Teil. Darstellende Geometrie. — Erhard: Physik. — Winkler: Anorganische Chemie. — Weisbach: Mineralogie. Krystallographisches Praktikum. — Treptow: Allgemeine Bergbaukunde. — Uhlich: Plan- und Reisszeichnen.

II. Studienjahr. Papperitz: Höhere Mathematik, II. Teil. — Undeutsch: Mechanik. Maschinenzeichnen mit Entwerfen, I. Teil. — Beck: Geologie. — Weisbach: Mineralogisches Praktikum. — Erhard: Physikalisches Praktikum. — Kolbeck: Löthrohrprobierkunde. — Brunck: Qualitative chemische Analyse.

III. Studienjahr: Schertel: Allgemeine Hüttenkunde. — Undeutsch: Maschinenlehre. Maschinenzeichnen mit Entwerfen, II. Teil. — Kretzschmar: Allgemeine Rechtskunde. — Friedrich: Berg- und hüttenmännische Rechnungswissenschaft. — Birkner: Berg- und Hüttenstatistik. — Uhlich: Geodäsie und Markscheidekunde, I. Teil. — Roch: Baukonstruktionslehre. — Ledebur: Salinenkunde.

IV. Studienjahr. Ledebur: Allgemeine mechanisch-metallurgische Technologie. Probierkunde. Eisenhüttenkunde. — Brunck: Maassanalyse. Technisch-chemische Gasanalyse. — Winkler: Chemische Technologie. — Erhard: Feuerungskunde. Elektrotechnik. — Roch: Entwerfen von Berg- und Hüttengebäuden. — Lehmann-Tharandt: Volks- und Staatswirtschaftslehre (Finanzwissenschaft).

Graz.

I. Studienjahr. Stelzel: Mathematik. — Emich: Anorganische Chemie. — Rumpf: Mineralogie. Mineralogische Übungen. — Mojsisovics: Zoologie. — Reinitzer: Botanik. — Wittenbauer: Encyclopädie der Mechanik und Maschinenlehre. — Kraft: Mechanische Technologie.

II. Studienjahr. v. Ettingshausen: Allgemeine und technische Physik, I. Curs. — Emich: Chemische Übungen im Laboratorium und Konversatorium über analytische Chemie. — Bartl: Encyklopädie der Mechanik und Maschinenlehre, II. Kurs.

III. Studienjahr. Reinitzer: Chemische Technologie: Eisen- und Metallkunde. Chemische Technologie: Glas- und und Thonwaarenerzeugung. Übungen im Laboratorium. — Buchner: Waarenkunde I. — Rumpf: Geologie. Geologische Übungen. — Berger: Buchhaltung. — Zsigmondy: Elektrochemie und ihre Anwendungen. — v. Ettingshausen: Allgemeine Elektrotechnik. Elektrotechnische Übungen.

IV. Studienjahr. Reinitzer: Chemische Technologie: Eisen-Metallhüttenkunde; Glas- und Thonwaarenerzeugung. Waarenkunde II. Praktische Übungen in den chemischen Laboratorien. — Emich: Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (für Vorgeschrittene).

Hannover.

I. Studienjahr. Kiepert: Differential- und Integral-Rechnung I. — Runge: Analytische Geometrie der Ebene und des Raumes. — Petzold: Algebraische Analysis und Trigonometrie. — Friedrich: Freihandzeichnen. — Rinne: Grundzüge der Mineralogie. — Dieterici: Physik. — Seubert: Anorganische Chemie. Laboratorium der anorganischen Chemie.

II. Studienjahr. Troske: Grundzüge der Maschinenlehre. — Meyer: Maschinenzeichnen. — Kohlrausch: Grundzüge der Elektrotechnik. — Ost: Technische Chemie I. — Rinne: Chemisch-krystallographische Untersuchungsmethoden. — Dieterici: Laboratorium der Physik. — Seubert: Laboratorium der anorganischen Chemie. — Behrend: Organische Chemie. — Heim: Grundzüge der technischen Elektrolyse. — Paschen: Praktische Physik. — Eschweiler: Analytische Chemie.

III. Studienjahr. Kohlrausch: Theoretische Elektrotechnik. Elektrotechnisches Laboratorium. — Ost: Technisch-chemisches Laboratorium. Übungen in der Elektroanalyse. — Rinne: Hüttenkunde. — Heim: Elektrotechnische Messungen. Elektrolytische Übungen. Elektrische Anlagen und Betriebe. — Thiermann: Elektrotechnische Messinstrumente.

IV. Studienjahr. Schaefer: Gewerbe-Ökonomie. — Fischer: Allgemeine Technologie. — Troske: Fabrikanlagen. — Kohlrausch: Elektrotechnisches Laboratorium I.I — Ost: Laboratorium der technischen Chemie. — Seubert: Anorganisches Laboratorium. — Behrend: Laboratorium der organischen Chemie. — Heim: Elektrolytische Übungen. — Nussbaum: Gewerbliche Gesundheitslehre. — Thiermann: Elektrotechnische Messungen.

Karlsruhe.

I. Studienjahr. Engler: Anorganische Experimentalchemie. — Lehmann: Physik I. — Futterer: Mineralogie und Übungen. — Klein: Allgemeine Botanik. Mikroskopisches Praktikum I. und II. — Nüsslin: Zoologie I. — Lindner: Allgemeine Maschinenlehre. Maschinenkunde und Maschinenzeichnen. — Dieckhoff: Gerichtliche Chemie. Analytische Chemie.

II. Studienjahr. Engler: Chemisches Laboratorium. Theoretische Chemie. — Bunte: Chemisch-technisches Laboratorium. Chemische Technologie I. und II. Metallurgie. Industrielle Feuerungen. Übungen in der technischen Analyse. — Kast: Methoden der technischen Analyse. Vorkurs für technische Analyse und Titriermethoden. — Scholl: Chemie der Benzol-Derivate I. — Klein: Mikroskopisches Praktikum I, II und III. — Lehmann: Physikalisches Laboratorium. — Lindner: Mechanische Technologie (Spinnerei). — Dieckhoff: Analytische Chemie. Gerichtliche Chemie. Pharmazeutische Chemie.

III. Studienjahr. Engler: Chemisches Laboratorium. Theoretische Chemie. — Bunte: Chemisch-technisches Laboratorium. Chemische Technologie I und II. Industrielle Feuerungen. Metallurgie. Übungen in der technischen Analyse. — Lindner: Mechanische Technologie (Spinnerei). — Kast: Methoden der technischen Analyse. — Klein: Mikroskopisches Praktikum I, II u. III. — Haber: Chemische Technologie der Faserstoffe I. Einführung in die Elektrochemie. —



Rupp: Chemische und mikroskopische Untersuchung von Nahrungsmitteln. — Scholl: Chemie der Benzol-Derivate I.

IV. Studienjahr. Selbständige Untersuchungen im chemischen oder chemisch-technischen Institut. Engler und Bunte.

Stuttgart.

Studienplan für technische Chemiker.

I. Studienjahr. Koch: Experimentalphysik. — Hell: Allgemeine Experimentalchemie. Laboratorium für allgemeine Chemie. — Hehrer: Analytische Chemie. Laboratorium für allgemeine Chemie. — v. Esch: Mineralogie und Geognosie. — Klunzinger: Zoologie. — Euting: Baukonstruktionen für Chemiker.

II. Studienjahr. Hell: Organische Chemie. Laboratorium für allgemeine Chemie. — Kehrer: Laboratorium für allgemeine Chemie. — Häussermann: Technische Chemie. Chemische Technologie der Brenn- und Leuchtstoffe. — Berg: Maschinenkunde. — Koch: Physikalische Übungen. — v. Ahles: Botanik. — Zemann: Allgemeine mechanische Technologie. — Schmidt: Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

III. Studienjahr. Häussermann: Farbenchemie. Laboratorium für chemische Technologie. — Hell: Laboratorium für allgemeine Chemie. — Huber: Volkswirtschaftslehre. Rechts- und Verwaltungskunde. — Klunzinger: Hygiene.

Stuttgart.

Studienplan für Hüttenleute.

I. Studienjahr. Reuschke: Differential- und Integralrechnung II. Analytisch-geometrische Übungen. — Autenrieth: Technische Mechanik. — Hell: Allgemeine Experimentalchemie. — Koch: Experimentalphysik. — v. Eck: Mineralogie. — Ernst: Maschinenzeichnen. — Enting: Baukonstruktionen für Maschineningenieure. — Mehmke: Reine Mechanik.

II. Studienjahr. Hammer: Praktische Geometrie I. — Antenrieth: Technische Mechanik II. — Hehrer: Analytische Chemie. Laboratorium für allgemeine Chemie. — Hell: Laboratorium für allgemeine Chemie. — Koch: Physikalische Übungen. — Zeman: Allgemeine mechanische Technologie. — Ernst: Maschinenelemente.

III. Studienjahr. Häussermann: Technische Chemie. Chemische Technologie der Brenn- und Leuchtstoffe. Laboratorium für chemische Technologie. Eisenhüttenkunde. — Bach: Maschinenkonstruktion. Dampfmaschinen. — Huber: Volkswirtschaftslehre. Rechts- und Verwaltungskunde. — Klunzinger: Hygiene.

Zürich.

I. Studienjahr. Rudio: Höhere Mathematik. Repetitoriumf — Bamberger: Anorganische Chemie. Repetitorium. Analytisch-chemisches Praktikum. — Treadwell: Analytische Chemie, I. Teil. Analytisch-chemisches Praktikum. — Grubenmann: Mineralogie. Repetitorium. — Weber: Mechanik und Maschinenlehre.

II. Studienjahr. Lunge: Anorganische chemische Technologie. Repetitorium. Heizung und Ventilation. Technisch-chemisches Praktikum. — Bamberger: Organische Chemie, II. Teil (Benzolderivate). Repetitorium. — Pernet: Physik, II. Teil. Repetitorium. — Gnehm: Technisch-chemisches Praktikum. — Weber: Maschinenlehre. Konstruktionsübungen.

III. Studienjahr. Gnehm: Bleicherei. Färberei. Farbstoffe. Repetitorium. Technisch-chemisches Praktikum. — Lunge: Metallurgie. Technisch-chemisches Praktikum. — Bamberger: Analytisch-chemisches Praktikum. — Treadwell: Analytisch-chemisches Praktikum. Gasanalyse mit Übungen. Lebensmittelanalyse mit Übungen. — Cramer: Allgemeine Botanik. Repetitorium. — Heim: Allgemeine Geologie. Repetitorium. — Constam: Physikalische Chemie. — Feist: Chemie der Pyridinderivate. — Weber: Fabrikanlagen. Konstruktionsübungen. — Roth: Gewerbehygiene. Bakteriologische Übungen. — Lorenz: Allgemeine Elektrochemie. Eelektrochemisches Praktikum (für Vorgerücktere). — Escher: Papierfabrikation.

7. Semester. Bamberger: Analytisch-chemisches Praktikum. — Treadwell: Analytisch-chemisches Praktikum. — Lunge: Technisch-chemisches Praktikum. — Gnehm: Technisch-chemisches Praktikum. — Cramer: Mikroskopierübungen. — Hool: Mikroskopierübungen. — Platter: Grundlehren der Nationalökonomie. — Hartwich: Technische Botanik (Fasern und Stärke). — Lorenz: Elektrochemisches Praktikum (für Vorgerücktere).



NEUE BÜCHER.

The Mineral Industrie, its statistics, technology and trade, in the United States and other countries, to the end of 1896. Vol. V. Ed. by Richard P. Rothwell. New York and London: The Scientific Publishing Company. 1897.

Was wir in früheren Jahren über dieses interessante Jahrbuch gesagt haben, gilt auch heute in unverkürztem Maassstabe.

Für Metallurgen aller Länder bilden den wertvollsten Teil des Werkes die so ausführlichen und bis auf die letzte Vergangenheit zusammengestellten statistischen Angaben; sie sind gerade für die deutsche metallurgische Industrie äusserst lehrreich.

Unter den Artikeln über die einzelnen Metalle muss derjenige über Zinn besonders hervorgehoben werden. Der Verfasser, H. Louis, Professor am Durham College zu Newcastle, England, giebt ungemein interessante Angaben über die Geschichte und metallurgische Technik dieses Metalles, wenn er auch die Elektrometallurgie desselben ganz unerwähnt lässt. W. B.

Electric Smelting and Refining: The extraction and treatment of metals by means of the electric current. Being the second edition of **„Elektrometallurgie“** by Dr. W. Borchers. Translated, with additions, by W. G. Mc Millan. London: Charles Griffin & Co. 1897.

Wie der Titel sagt, ist das vorliegende Werk des in der englischen Litteratur wohlbekannten Herrn Verfassers im



wesentlichen eine Übersetzung der 2. Auflage von Borchers' Elektrometallurgie, deren wichtigste Kapitel durch Zusätze des Herrn Verfassers über die neueren Fortschritte der elektrometallurgischen Technik bis auf den heutigen Standpunkt ergänzt worden sind. W. B.

Formeln und Tabellen für den praktischen Elektrotechniker. Hilfs- und Notizbuch von Prof. Wilh. Biscan. III. Aufl. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1897.

Gegenüber den bisher bekannten Kalendern und Hilfsbüchern finden wir hier das sehr reichhaltige Material in bemerkenswert engem Rahmen übersichtlich zusammengestellt, ein grosser Vorzug für ein Notizbuch. W. B.



NOTIZEN.

Die Firma: **Chemische Fabrik Th. Goldschmidt,** Essen a. d. Ruhr, beging in diesem Jahre die Feier ihres 50jährigen Bestehens. Einer zu dieser Gelegenheit herausgegebenen kleinen Brochure über die Geschichte dieser Firma entnehmen wir folgende Angaben:

Im Jahre 1847 gründete der Vater der jetzigen Geschäftsinhaber, der Chemiker Th. Goldschmidt, in Anlehnung an die von seinem Grossvater gegründete und von seinen Oheimen geleitete Kattunfabrik von R. Goldschmidt & Söhne in Berlin eine chemische Fabrik unter der Firma Th. Goldschmidt, zunächst zum Zwecke der Herstellung von Chemikalien für die Kattundruckerei: Chlorkalk, Thonerdesalzen und Zinnpräparaten, welch' letztere bis heute eine Besonderheit der Firma geblieben sind. Nach dem am 4. Januar 1875 erfolgten Tode des Begründers wurde die Leitung der Fabrik auf Veranlassung der Vormundschaft für die damals noch minderjährigen Söhne Karl und Hans dem Chemiker Dr. K. Reimer (Entdecker des Verfahrens zur künstlichen Darstellung des Vanilins) übergeben. Derselbe trat aber zum Zwecke der weiteren Ausbeutung dieses Verfahrens schon nach einem Jahre von seinem Posten zurück, den man dann dem Chemiker Dr. O. Kersten übergab. Dieser zog sich, nachdem er noch im Jahre 1882 gemeinschaftlich mit dem älteren Sohne, Dr. K. Goldschmidt, als Teilhaber in das Geschäft eingetreten war, im Jahre 1883 zurück. Im Jahre 1886 trat dann auch der jüngere Sohn des Begründers, Dr. Hans Goldschmidt, seinem Bruder bei.

Die stete Vergrösserung des Unternehmens erforderte bald eine Verlegung der Arbeitsräume, und fiel die Wahl im Jahre 1889 auf die Stadt Essen a. d. Ruhr, wo die Thätigkeit im Jahre 1890 begann. Dort nahm die Firma bekanntlich als eine der ersten in Deutschland die elektrolytische Entzinnung von Weissblechabfällen mit bestem Erfolge auf. Von sonstigen Erzeugnissen, welche die Firma seit einigen Jahren liefert, mögen besonders die Metalle Chrom und Mangan, kohlenstofffrei, genannt sein. Sie werden, wie wir aus der im vorigen Hefte referierten Patentbeschreibung schliessen dürfen, nicht elektrolytisch hergestellt.

Gelegentlich der Feier gründete die Firma mit ihren Arbeitern eine Alters- und Invalidenpensionskasse, die dem ersten Meister Ernst Stelzner zu Ehren, der nunmehr 36 Jahre seinen Dienst versieht, Ernst Stelzner-Pensionskasse genannt und von der Firma mit einem Grundkapital von 10000 Mk. bedacht wurde.

Nach Abschluss der ersten 100 Semester Glück auf für die folgenden!



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Brüderstrasse 34, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

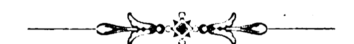
Die Geschäftsstelle bittet Reklamationen über nicht zugestellte Hefte der Zeitschrift möglichst bald einzusenden; es ist nicht möglich Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen erst nach einigen Monaten oder erst nach Jahresfrist angezeigt wird.

Adressenänderungen.

Nr. 582. von Euler, jetzt: Stockholm, Bergsgatan 18.
„ 291. Fölsing, jetzt: Direktor Dr. phil. A., Piesteritz bei Wittenberg, Bez. Halle.

Verbesserungen zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 36. Hofmann, lies Altenbergerstrasse, statt Altenburgerstrasse.
„ 590. lies Hirth statt Hirt.





Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 7. 5. Oktober 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

KOSTEN DER KRAFTERZEUGUNG.



Beim Baue grösserer Kraftzentralen kommen Dampf, Kraftgas und Wasser als Betriebsmittel in Betracht. Dass der Dampf in gesättigtem und überhitztem Zustande Verwendung findet und welche Vorteile der letztere besitzt, wurde vom Verfasser in dieser Zeitschrift, Jahrgang 1897, Heft 13, bereits erörtert. Falls die Betriebssicherheit in allen Fällen die gleiche wäre, würde stets die Anlage zu wählen sein, welche die Stundenpferdekraft zum billigsten Preise liefert. Das Verhältnis der Zahlen, die einer solchen Rechnung über die Betriebskosten der einzelnen Kraftquellen entspringen, ändert sich von Fall zu Fall und von Ort zu Ort. Dasselbe ist bedingt durch die Lage den Kohlenrevieren gegenüber und durch die Form, in welcher die etwa in Frage kommende Wasserkraft zur Verfügung steht. Während bei der Dampf- und Gaskraftmaschine die Jahreskosten eine Funktion des Brennstoffpreises sind, indem hier die Anlagekosten ziemlich konstant sind, ist der Jahresaufwand zum Betrieb einer Wasserkraftanlage im wesentlichsten Teile die Verzinsung und Abschreibung des Anlagekapitales. Thatsächlich schwanken die Erbauungskosten für eine solche Anlage für eine Pferdekraft zwischen 100 ℳ und 1200 ℳ und zwar wachsend mit abnehmendem Gefälle. Die letzten Zahlen beweisen, dass sich ein allgemeines Kriterium für den Wert einer Wasserkraft nicht aufstellen lässt. Die Wasserkraftmaschine ist der Dampf- oder Gasmaschine dann vorzuziehen, wenn, gleiche Betriebssicherheit vorausgesetzt, die Gesamtkosten der Pferdekraftstunde, zusammengesetzt aus Verzinsung, Abschreibungen, Unterhaltungs- und Bedienungskosten für die Wasserkraft geringer als für Dampf bezw. Gas ausfallen. Letztere Zahlen — die Kosten der Dampf- und Gaspferdekraftstunde — sind abhängig vom Preise des Brennstoffes am Betriebsorte, von der Grösse der Anlage und von der Art des Betriebes. Mit Bezug auf den letzten Punkt unterscheiden wir Kraftanlagen in solche mit ununterbrochenem und solche mit Tagesbetrieb und rechnen für erstere 365 Tage à 24 Stunden, für letztere 300 Tage à 11 Stunden im Jahre. Um den Einfluss dieser Faktoren zahlenmässig festzustellen, werden im Folgenden für Anlagen von 200, 400, 600, 800 und 1000 effektiven Pferdestärken die Gesamtkosten der Pferdekraftstunde ermittelt und zwar für Dampf und Kraftgas, ferner für ununterbrochenen und Tagesbetrieb. Zur Dampferzeugung komme nur Steinkohle in Verwendung, zur Herstellung von Kraftgas wird Anthrazit mit Koks und Koks allein benutzt. Um die Einwirkung des Brennstoffpreises auf das Endergebnis klarzulegen, wird die Rechnung für 7 verschiedene Brennstoffpreise

durchgeführt, dabei wird als Grundpreis, d. h. ohne Frachtkosten, für Steinkohlen 0,80 ℳ pro 100 kg gerechnet, für Anthrazit 1,20 ℳ pro 100 kg. Die mit Einführung dieser Werte gewonnenen Resultate haben Gültigkeit für Anlagen direkt bei Zechen, wo also eine Verfrachtung wegfällt. Die Kosten der Pferdekraftstunde wurden weiter ermittelt für Anlagen, die soweit von den Zechen entfernt liegen, dass sich die Brennstoffpreise pro 100 kg um 0,20, 0,40, 0,60, 0,80, 1,00 und 1,20 ℳ erhöhen, sonach sind entsprechend einzuführen, für:

Steinkohle 0,80, 1,00, 1,20, 1,40, 1,60, 1,80, 2,00 ℳ
Anthrazit 1,20, 1,40, 1,60, 1,80, 2,00, 2,20, 2,40 „

Für die Deckung des Koksbedarfes wird die Annahme zu Grunde gelegt, dass derselbe in allen Fällen um 1 ℳ pro 100 kg am Orte zu erhalten ist.

I. Die Dampfkraftanlage.

Die Jahreskosten einer Dampfkraft setzen sich zusammen aus:

1. Verzinsung des Anlagekapitales . . $4\frac{1}{2}\%$;
2. Abschreibungen:
   a) Maschinen u. s. w. 7%;
   b) Gebäude, Schornsteine . . $2\frac{1}{2}\%$;
3. Bedienungskosten:
   Heizer und Maschinisten 3,50 ℳ pro Tag;
   Hilfsarbeiter . . . . 3,00 „ „ „
4. Schmiermittel;
5. Unterhaltungskosten u. s. w.;
6. Kohlenkosten.

Soll eine Maschine N_e effektive Pferdestärken leisten, so entspricht dies

$$N_i = \frac{N_e}{\eta} \text{ indizierten Pferdestärken,}$$

dabei ist η der Wirkungsgrad der Maschine. Sei d der Dampfverbrauch der Maschine pro indizierte Pferdekraftstunde, so ist der stündliche Dampfverbrauch der Maschine $D_i = d \cdot N_i$. Hierzu tritt der Dampfverlust in den Leitungen u. s. w.; welcher zu „αD_i“ angenommen wird; somit berechnet sich der stündliche Gesamtdampfverbrauch zu D_s:

$$D_s = D_i + \alpha D_i = D_i(1 + \alpha)$$
$$D_s = N_i \cdot d\,(1 + \alpha).$$

Der Dampfaufwand im Jahre ist bei

s = Stunden im Tage
t = Betriebstagen im Jahre,

$$D = D_s \cdot s \cdot t.$$

1 kg Kohle erzeuge a kg Dampf, sonach wird der nötige Dampf durch A_1 kg Kohlen gewonnen:

$$A_1 = \frac{D}{a} = \frac{D_s \cdot s \cdot t}{a};$$
$$A_1 = N_i \cdot d\,\frac{(1 + \alpha)\,s \cdot t}{a}.$$

Ausser diesen A_1 kg sind erforderlich noch A_2 kg Kohlen zum Frischanheizen der Kessel und zum Ausgleich der Abkühlungsverluste während der Arbeitspausen. Der Abkühlungsverlust eines Kessels ist eine Funktion seiner Heizfläche und der Zeit der Betriebsunterbrechung. Mit Benutzung obiger Bezeichnungen s und t lässt sich die Anzahl der Tage t_a, während welcher ein Kessel abkühlend steht, berechnen zu

$$t_a = (365 - t) + \frac{24 - s}{24} \cdot t.$$

Nach dem Flugblatt Nr. 1 von 1895 des „Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb“ rechnet man für einen Tag von 24 Stunden Abkühlungszeit und 1 qm Heizfläche 2 kg Steinkohlen; für das Frischanheizen eines Kessels sind 3 Abkühlungstage einzuführen. Werden die Kessel im Jahre „n“ mal gereinigt, d. h. „n“ mal frisch angeheizt, so ergiebt sich der Kohlenaufwand A_2 zu

$$A_2 = \{t_a \cdot 2H + 6\,n \cdot H\} \text{ kg}$$
$$A_2 = 2H\{t_a + 3\,n\} \text{ kg}$$
$$A_2 = 2H\left\{(365 - t) + \frac{24 - s}{24} \cdot t + 3\,n\right\} \text{kg.}$$

Dabei ist H die Heizfläche des Kessels. Der Gesamtkohlenverbrauch im Jahre ist somit

$$A = A_1 + A_2 = N_i \cdot d\,\frac{(1 + \alpha) \cdot s \cdot t}{a}$$
$$+ 2H\left\{(365 - t) + \frac{24 - s}{24} \cdot t + 3\,n\right\} \text{ kg.}$$

Sind die in dieser Formel eingeführten Grössen d, α, a, n, η bekannt, so lässt sich der Kohlenverbrauch im Jahre berechnen.

d ist der Dampfverbrauch für die ind. Pferdekraftstunde; derselbe wird hier gesetzt:

Für eine 200 pferdige Kompound-Kondensationsmaschine . . . $d = 6{,}6$ kg.
Für Dreifach-Expansionsmaschinen von 400—1000 Pferdestärken . $d = 5{,}3$ kg.

Diese Zahlen basieren auf den zahlreichen Versuchsergebnissen, die bei guten Maschinen und gesättigtem Dampfe erzielt wurden. Bei Verwendung überhitzten Dampfes lassen sich diese Werte um 8—10% vermindern.

α ist der Verlustkoeffizient für die Dampfleitung und sei 0,03.



a die Verdampfungsziffer wird in Anbetracht der grossen in Frage kommenden Kesselanlagen und unter der Voraussetzung, dass nur gute Ruhr- oder Saarkohle verwendet werde, gleich 8,5 gesetzt.

n nehmen wir gleich 4 an, entsprechend vierteljährlicher Reinigung.

Für den Verbrauch an Schmieröl auf eine indizierte Pferdekraftstunde gelten folgende Zahlen:

200 PS_e	1,8 g	0,108 ₰
400 „	1,6 „	0,096 „
600 „	1,4 „	0,084 „
800 „	1,2 „	0,072 „
1000 „	1,1 „	0,066 „

Der Wirkungsgrad η werde übereinstimmend gleich 0,85 gesetzt.

A) Ununterbrochener Betrieb.

200 P Se.

Anlagekosten:

2 Kessel à 100 qm Heizfläche	14 000 ℳ
Armaturen dazu	3 000 „
Einmauerung der Kessel	2 500 „
Speisepumpen und Injektoren	1 000 „
1 Kompound-Dampfmaschine mit Kondensation inkl. Montage	28 000 „
Fundament der Maschine	2 500 „
Rohrleitungen nebst Montage	5 000 „
Speisewasserreinigung	2 500 „
Rückkühlanlage	2 500 „
	61 000 ℳ
Kessel- und Maschinenhaus, à 1 qm Grundfläche 60 ℳ	12 000 „
Schornstein mit Fundament	6 000 „
	18 000 ℳ
Gesamt-Anlagekosten	79 000 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 79 000 ℳ zu $4^1/_2$%	3 555 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 61 000 ℳ	4 270 „
b) $2^1/_2$% von 18 000 ℳ	450 „
3. Bedienungskosten: 1 Heizer + 1 Maschinist $2 \cdot 3{,}50 \cdot 365 \cdot 2$	5 110 „
4. Schmiermittel: $236 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 0{,}00108$	2 233 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	400 „
	16 018 ℳ

6. Kohlenkosten: $N_i = \frac{200}{0{,}85} = 236\ PS_i$.

$$A = 236 \cdot 6{,}6\ \frac{(1 + 0{,}03) \cdot 24 \cdot 365}{8{,}5} + 2 \cdot 100 \cdot 3 \cdot 4$$

$$A = \frac{236 \cdot 6{,}6 \cdot 1{,}03 \cdot 24 \cdot 365}{8{,}5} + 2400$$

$A = 1\,656\,000$ kg. (Siehe Tabelle 1.)

400 P Se.

Anlagekosten:

3 Kessel à 125 qm Heizfläche	24 000 ℳ
Armaturen dazu	4 500 „
Einmauerung der Kessel	4 050 „
Speisepumpen und Injektoren	1 350 „
1 Dreifach-Expansionsmaschine mit Kondensation inkl. Montage	59 600 „
Fundament der Maschine	4 500 „
Rohrleitungen mit Montage	6 000 „
Speisewasserreinigung	3 000 „
Rückkühlanlage	3 200 „
	110 200 ℳ
Kessel- und Maschinenhaus	16 800 „
Schornstein mit Fundament	6 500 „
	23 300 ℳ
Gesamt-Anlagekosten	133 500 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung v. 133 500 ℳ zu $4^1/_2$%	6 007,50 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 110 200 ℳ	7714,— „
b) $2^1/_2$% von 23 300 ℳ	582,50 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist $3 \cdot 3{,}50 \cdot 365 \cdot 2$	7665,— „
4. Schmiermittel: $477 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 0{,}00096$	4011,— ℳ
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	800,— „
	26 780,— ℳ

6. Kohlenkosten: $N_i = \frac{400}{0{,}85} = 471\ PS_i$

$$A = 471 \cdot 5{,}3\ \frac{(1 + 0{,}03) \cdot 24 \cdot 365}{8{,}5} + 2 \cdot 250 \cdot 3 \cdot 4$$

$$= \frac{471 \cdot 5{,}3 \cdot 1{,}03 \cdot 24 \cdot 365}{8.5} + 6000$$

$A = 2\,656\,000$ kg. (Tabelle 2.)

600 P Se.

Anlagekosten:

3 Kessel à 200 qm Heizfläche	39 000 ℳ
Armaturen dazu	5 400 „
Einmauerung der Kessel	5 400 „
Speisepumpen und Injektoren	1 600 „
1 Dreifach-Expansionsmasch. m. Montage	73 100 „
Fundament der Maschine	5 500 „
Rohrleitungen mit Montage	7 000 „
Speisewasserreinigung	3 400 „
Rückkühlanlage	4 200 „
	144 600 ℳ
Kessel- und Maschinenhaus	26 400 „
Schornstein mit Fundament	7 000 „
	33 400 ℳ
Gesamt-Anlagekosten	178 000 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 178000 ℳ zu $4^1/_2$%	8010 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 144600 ℳ	10122 „
b) $2^1/_2$% von 33400 ℳ	835 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarb. 13,50 · 365 · 2	9855 „
4. Schmiermittel: 706 · 24 · 365 · 0,00084	5195 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	1200 „
	35217 ℳ

6. Kohlenkosten: $N_i = \frac{600}{0,85} = 706\ PS_i$.

$$A = 706 \cdot 5,3\ \frac{(1 + 0,03) \cdot 24 \cdot 365}{8,5} + 2 \cdot 400 \cdot 3 \cdot 4$$

$$A = \frac{706 \cdot 5,3 \cdot 1,03 \cdot 24 \cdot 365}{8,5} + 9600$$

$A = 3982000$ kg. (Tabelle 3.)

800 PSe.

Anlagekosten:

3 Kessel à 250 qm Heizfläche	45000 ℳ
Armaturen dazu	6000 „
Einmauerung der Kessel	6000 „
Speisepumpen und Injektoren	2000 „
1 Dreifach-Expansionsmasch. m. Montage	103000 „
Fundament der Maschine	8000 „
Rohrleitungen mit Montage	8000 „
Speisewasserreinigung	4500 „
Rückkühlanlage	5000 „
	187500 ℳ
Kessel- und Maschinenhaus	36000 „
Schornstein mit Fundament	8000 „
	44000 ℳ
Gesamt-Anlagekosten	231500 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung v. 231500 ℳ zu $4^1/_2$%	10417,50 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 187500 ℳ	13125,— „
b) $2^1/_2$% von 44000 ℳ	1100,— „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarb. 13,50 · 365 · 2	9855,— „
4. Schmiermittel: 942 · 24 · 365 · 0,00072	5941,— „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	1600,— „
	42038,50 „

6. Kohlenkosten: $N_i = \frac{800}{0,85} = 942\ PS_i$.

$$A = 942 \cdot 5,3\ \frac{1,03 \cdot 24 \cdot 365}{8,5} + 2 \cdot 500 \cdot 3 \cdot 4$$

$$A = \frac{942 \cdot 5,3 \cdot 1,03 \cdot 24 \cdot 365}{8,5} + 12000$$

$A = 5312000$ kg. (Tabelle 4.)

1000 PSe.

Anlagekosten:

4 Kessel à 200 qm Heizfläche	52000 ℳ
Armaturen dazu	7200 „
Einmauerung der Kessel	7200 „
Speisepumpe und Injektoren	2100 „
1 Dreifach-Expansionsmasch. m. Montage	116000 „
Fundament der Maschine	9000 „
Rohrleitungen mit Montage	10000 „
Speisewasserreinigung	5500 „
Rückkühlanlage	6400 „
	215400 ℳ
Kessel- und Maschinenhaus	48000 „
Schornstein mit Fundament	10000 „
	58000 ℳ
Gesamt-Anlagekosten	273400 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 273400 ℳ zu $4^1/_2$%	12303 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 215400 ℳ	15078 „
b) $2^1/_2$% von 58000 ℳ	1450 „
3. Bedienungskosten: 3 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarbeiter 17 · 365 · 2	12410 „
4. Schmiermittel: 1177 · 24 · 365 · 0,00066	6805 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	2000 „
	50046 ℳ

6. Kohlenkosten: $N_i = \frac{1000}{0,85} = 1177\ PS_i$.

$$A = 1177\ \frac{5,3 \cdot (1 + 0,03)\ 24 \cdot 365}{8,5} + 2 \cdot 600 \cdot 3 \cdot 4$$

$$A = \frac{1177 \cdot 5,3 \cdot 1,03 \cdot 24 \cdot 365}{8,5} + 14400$$

$A = 6636000$ kg. (Tabelle 5).

B) Tagesbetrieb.

200 PSe.

Anlagekosten:

Maschinenanlage u. s. w.	61000 ℳ
Gebäude u. s. w.	18000 „
Gesamt-Anlagekosten	79000 „

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 79000 ℳ zu $4^1/_2$%	3555 „
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 61000 ℳ	4270 „
b) $2^1/_2$% von 18000 ℳ	450 „
3. Bedienungskosten: 1 Heizer + 1 Maschinist 7 · 300	2100 „
4. Schmiermittel: 236 · 11 · 300 · 0,00108	841 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	300 „
	11516 ℳ

I. Dampfkraft.

A) Ununterbrochener Betrieb.

Tabelle 1.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	16 018	16 018	16 018	16 018	16 018	16 018	16 018
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	13 248	16 560	19 872	23 184	26 496	29 808	33 120
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	29 266	32 578	35 890	39 202	42 514	45 826	49 138
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,670	1,859	2,048	2,232	2,426	2,615	2,805

Tabelle 2.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	26 780	26 780	26 780	26 780	26 780	26 780	26,780
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	21 248	26 560	31 872	37 184	42 496	47 808	53 120
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	48 028	53 340	58 652	63 964	69 276	74,588	79 900
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,371	1,522	1,674	1,825	1,977	2,129	2,280

Tabelle 3.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	35 217	35 217	35 217	35 217	35 217	35 217	35 217
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	31 856	39 820	47 784	55 748	63 712	71 676	79 640
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	67 073	75 037	83 001	90 965	98 929	106 893	114 857
Kosten der Pferdekraftstunde . . . „	1,276	1,428	1,579	1,731	1,882	2,034	2,185

Tabelle 4.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	42 038,50	42 038,50	42 038,50	42 038,50	42 038,50	42 038,50	42 038,50
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	42 496,—	53 120,—	63 744,—	74 368,—	84 992,—	95 616,—	106 240,—
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	84 534,50	95 158,50	105 782,50	116 406,50	127 030,50	137 654,50	148 278,50
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,206	1,358	1,509	1,661	1,813	1,964	2,116

Tabelle 5.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	50 046	50 046	50 046	50 046	50 046	50 046	50 046
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	53 088	66 360	79 632	92 904	106 176	119 448	132 720
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	103 134	116 406	129 678	142 950	156 222	169 494	182 766
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,177	1,329	1,480	1,632	1,783	1,935	2,086

B) Tagesbetrieb.

Tabelle 6.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	11 516	11 516	11 516	11 516	11 516	11 516	11 516
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	5 368	6 710	8 052	9 394	10 736	12 078	13 420
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	16 884	18 226	19 568	20 910	22 252	23 594	24 936
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	2,558	2,761	2,965	3,168	3,372	3,575	3,778

Tabelle 7.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	19 565	19 565	19 565	19 565	19 565	19 565	19 565
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	8 944	11 180	13 416	15 652	17 888	20 124	22 360
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	28 509	30 745	32 981	35 217	37 453	39 689	41 925
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	2,159	2,329	2,499	2,668	2,837	3,007	3,176



Tabelle 8.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	25 874	25 874	25 874	25 874	25 874	25 874	25 874
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	13 504	16 880	20 256	23 632	27 008	30 384	33 760
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	39 378	42 754	46 130	49 506	52 882	56 258	59 634
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,989	2,159	2,330	2,500	2,671	2,841	3,012

Tabelle 9.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	33 001	33 001	33 001	33 001	33 001	33 001	33 001
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	17 888	22 360	26 832	31 304	35 776	40 248	44 720
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	50 889	55 361	59 833	64 305	68 777	73 249	77 721
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,928	2,097	2,266	2,436	2,605	2,775	2,944

Tabelle 10.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ	37 994,50	37 994,50	37 994,50	37 994,50	37 994,50	37 994,50	37 994,50
Kohlenkosten im Jahre . . . . . . „	22 256,—	27 820,—	33,384,—	38 948,—	44 512,—	50 076,—	55 640,—
Gesamt-Jahreskosten . . . . „	60 250,50	65 814,50	71,378,50	76,942,50	82 506,50	88 070,50	93 634,50
Kosten der Pferdekraftstunde . . . ₰	1,826	1,994	2,163	2,331	2,500	2,669	2,837

6. Kohlenkosten: $N_i = \frac{200}{0,85} = 236\ PS_i$.

$$A = \frac{236 \cdot 6,6 \cdot 1,03 \cdot 11 \cdot 300}{8,5} + 200\left(65 + \frac{13}{24} \cdot 300 + 12\right)$$

$$A = \frac{236 \cdot 6,6 \cdot 1,03 \cdot 11 \cdot 300}{8,5} + 47900$$

$A = 671\,000$ kg. (Tabelle 6.)

400 P Se.

Anlagekosten:

Maschinenanlage u. s. w.	110 200,— ℳ
Gebäude u. s. w.	23 300,— „
Gesamt-Anlagekosten	133 500,— ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung v. 133 500 ℳ zu $4\frac{1}{2}\%$	6007,50 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 110 200 ℳ . .	7714,— „
b) $2\frac{1}{2}\%$ von 23 300 ℳ . .	582,50 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist $3 \cdot 3,50 \cdot 300$	3 150,— „
4. Schmiermittel: $477 \cdot 11 \cdot 300 \cdot 0,00096$ . . .	1 511,— „
5. Unterhaltungskosten u. s. w. . .	600,— „
	19 565,— ℳ

6. Kohlenkosten: $N_i = 471\ PS_i$.

$$A = 471 \cdot \frac{5,3 \cdot 1,03 \cdot 11 \cdot 300}{8,5} + 2 \cdot 250\left(65 + \frac{13}{24} \cdot 300 + 12\right)$$

$$A = \frac{471 \cdot 5,3 \cdot 1,03 \cdot 11 \cdot 300}{8,5} + 119750$$

$A = 1\,118\,000$ kg. (Tabelle 7.)

600 P Se.

Anlagekosten:

Maschinenanlage u. s. w.	144 600 ℳ
Gebäude u. s. w.	33 400 „
Gesamt-Anlagekosten	178 000 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 178 000 ℳ zu $4\frac{1}{2}\%$	8010 „
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 144 600 ℳ . . .	10122 „
b) $2\frac{1}{2}\%$ von 33 400 ℳ . . .	835 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist $13,50 \cdot 300$	4050 „
4. Schmiermittel: $700 \cdot 11 \cdot 300 \cdot 0,00084$	1957 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w. . . .	900 „
	25 874 ℳ

6. Kohlenkosten: $N_i = 706\ PS_i$.

$$A = 706 \cdot 5,3\ \frac{(1 + 0,03) \cdot 11 \cdot 300}{8,5} + 2 \cdot 400 \cdot \left(65 + \frac{13}{24} \cdot 300 + 12\right)$$

$$A = \frac{706 \cdot 5,3 \cdot 1,03 \cdot 11 \cdot 300}{8,5} + 191\,600$$

$A = 1\,688\,000$ kg. (Tabelle 8.)



800 PSe.

Anlagekosten:

Maschinenanlage u. s. w.	187 500,— M
Gebäude u. s. w.	44 000,— „
Gesamt-Anlagekosten	231 500,— M

Jahreskosten:

1. Verzinsung v. 231 500 M zu $4^1/_2$%	10 417,50 M
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 187 500 M	13 125,— „
b) $2^1/_2$% von 44 000 M	1 100,— „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarb. 13,50 · 300	4 050,— „
4. Schmiermittel: 942 · 11 · 300 · 0,00072	3 108,50 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	1 200,— „
	33 001,— M

6. Kohlenkosten: $N_i = 942$ PS_i.

$$A = 942 \cdot 5{,}3 \frac{1{,}03 \cdot 11 \cdot 300}{8{,}5} + 2 \cdot 500 \left(65 + \frac{13}{24} \cdot 300 + 12\right)$$

$$A = \frac{942 \cdot 5{,}3 \cdot 1{,}03 \cdot 11 \cdot 300}{8{,}5} + 239\,500$$

$A = 2\,236\,000$ kg. (Tabelle 9.)

1000 PSe.

Anlagekosten:

Maschinenanlage u. s. w.	215 400,— M
Gebäude u. s. w.	58 000,— „
Gesamt-Anlagekosten	273 400,— M

Jahreskosten:

1. Verzinsung v. 273 400 M zu $4^1/_2$%	12 303,— M
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 215 400 M	15 078,— „
b) $2^1/_2$% von 58 000 M	1 450,— „
3. Bedienungskosten: 3 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarb. 17 · 300	5 100,— „
4. Schmiermittel: 1177 · 11 · 300 · 0,00066	2 563,50 „
5. Unterhaltungskosten u. s. w.	1 500,— „
	37 994,50 M

6. Kohlenkosten: $N_i = 1177$ PS_i.

$$A = 1177 \frac{5{,}3\,(1 + 0{,}03) \cdot 11 \cdot 300}{8{,}5} + 2 \cdot 600 \left(65 + \frac{13}{24} \cdot 300 + 12\right)$$

$$A = \frac{1177 \cdot 5{,}3 \cdot 1{,}03 \cdot 11 \cdot 300}{8{,}5} + 287\,400$$

$A = 2\,782\,000$ kg. (Tabelle 10.)

II. Die Kraftgasanlage.

Gasmotoren sind in Grössen bis zu 200 effektiven Pferdestärken ausgeführt. Der grösste von der Gasmotorenfabrik Deutz bis heute gebaute Motor ist ein Zwillingsmotor für die Zementfabrik St. Sulpice in der Schweiz. Derselbe ist nominell 200 pferdig und ergab folgende Maximal-Bremsleistungen:

Mit Leuchtgas-Betrieben	280 PS_e.
„ Anthrazitgas-Betrieben	245 „
„ Koksgas-Betrieb	200 „

Grössere Kraftgasanlagen sind nichtsdestoweniger in Betrieb und zwar bestehen dieselben aus mehreren kleineren. So giebt Fig. 67 das Bild einer 1000 pferdigen Zentrale, welche aus fünf 200 pferdigen Motoren besteht. Zur Erzeugung von Kraftgas verwendet man deutsche und belgische Anthrazite, oder Koks. Von den deutschen Anthraziten kam bisher nur Kohle der „Vereinigungsgesellschaft für Steinkohlenbau im Wurmrevier, Kohlscheid bei Aachen“ in Benutzung. Der folgenden Kostenberechnung ist ein Grundpreis für Anthrazit von 1,20 M pro 100 kg zu Grunde gelegt und sind auch hier 7 Fälle, entsprechend den Ausführungen für die „Dampfkraftanlagen“ unterschieden. Als Preis für 100 kg Koks wurde 1 M als konstant angenommen.

Nach den bis jetzt an Kraftgasanlagen gemachten Erfahrungen und den durch Versuche gewonnenen Resultate ergiebt sich der Brennstoffverbrauch pro 1 eff. Pferdekraftstunde zu:

1. Bei Anthrazitbetrieb	0,425 kg Anthrazit
und	0,075 „ Koks.
2. Bei Koksbetrieb	0,750 „ Koks.

Der Brennstoffverbrauch wird sich beim Betriebe grösser ergeben und zwar wird auch hier der Zuschlag, der zu diesen Zahlen zu machen ist, um so grösser sein, je grösser und je häufiger die Betriebsunterbrechungen sind, denn auch hier ist dieser Mehraufwand an Brennstoff bedingt durch die Abkühlungsverluste am Generator und Dampfkessel und den Verbrauch zum Frischanheizen.

Sehr wertvollen Anhalt für den wirklichen Brennstoffverbrauch giebt dem Verfasser ein Betriebsbericht über die Kraftgaspumpenanlage des Baseler Wasserwerkes vom 1. April bis 31. Dezember 1896. Nach diesen Aufzeichnungen treffen auf die besagte Zeit 200 Arbeitstage mit ca. 1900 Arbeitsstunden. Während dieser Zeit ergab sich, dass die durch 1 kg Koks geleistete Arbeit im gehobenen Wasser

gemessen 270598 mkg betrug, somit ist der Koksverbrauch für eine Wasserpferdestärke und Stunde gleich

$$\frac{75 \cdot 3600}{270598} = \mathbf{0{,}997\ kg.}$$

Der Wirkungsgrad der Pumpen mit Seilübertragung nach dem Gasmotor betrug 0,86, folglich ist der Koksverbrauch pro 1 effektives Stundenpferd am Gasmotor entnommen:

$$0{,}997 \cdot 0{,}86 = \mathbf{0{,}857\ kg.}$$

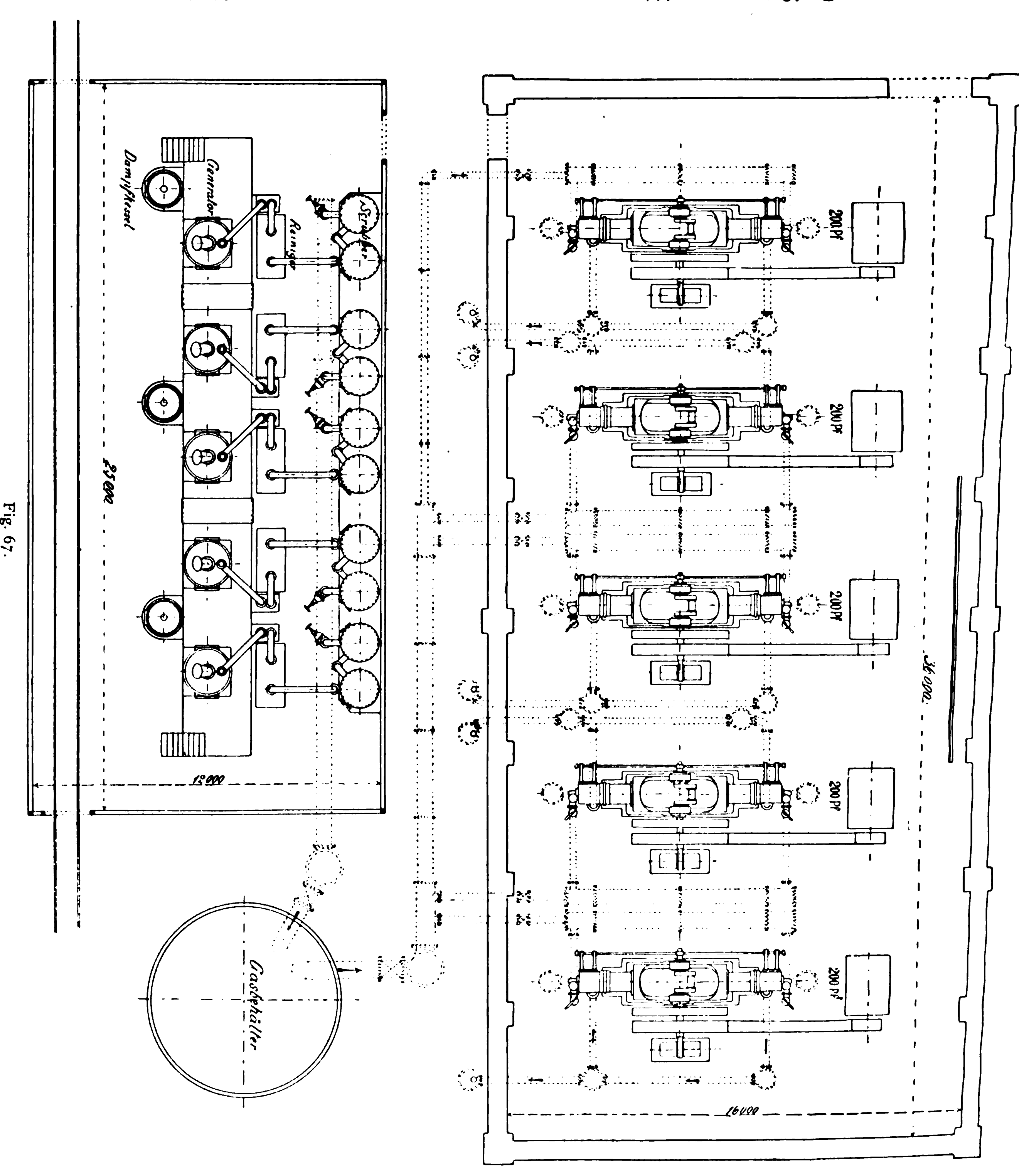


Fig. 67.

Die Versuche von Herrn Professor E. Meyer in Hannover an dieser Anlage hatten ergeben 0,75 kg Koks für eine effektive Pferdekraftstunde am Gasmotor gemessen, sonach erhöht sich der Koksverbrauch um

$$\frac{0,857 - 0,75}{0,75} \cdot 100 = 14,3\ \%.$$

Für die folgenden Berechnungen werden zu dem Brennstoffverbrauch pro 1 effektives Stundenpferd, der als Versuchszahl oben angeführt ist, folgende Zuschläge gemacht:

1. Für ununterbrochenen Betrieb . . 3 %.
2. Für Tagesbetrieb . . . . 10 %.

In Basel trafen auf 270 Tage nur 200 Arbeitstage, in unserem Falle auf 365 Tage 300; nehmen wir den Abkühlungsverlust den Zeiten proportional an, so haben wir hier zu setzen:

$$14,3\ \frac{270}{70} \cdot \frac{65}{365} = 9,8, \text{ rund } 10\ \%.$$

Für ununterbrochenen Betrieb ist somit:

1. Bei Anthrazitbetrieb:	Anthrazit .	0,438 kg.
	Koks . .	0,077 „
2. Bei Koksbetrieb:	Koks . .	0,773 „

Für Tagesbetrieb erhalten wir:

1. Bei Anthrazitbetrieb:	Anthrazit .	0,467 kg.
	Koks . .	0,083 „
2. Bei Koksbetrieb:	Koks . .	0,825 „

In seinem Aufsatze über die bereits besprochene Baseler Anlage teilt Herr Professor Meyer-Hannover den Verbrauch an frischem Schmieröl zu 8,2 g für eine indizierte Pferdekraftstunde mit. Nach dem mir von der Direktion des Baseler Wasserwerkes gütigst überlassenen Betriebsberichte vom 1. April bis 31. Dezember 1896 ist diese Zahl wesentlich günstiger. Hiernach ist derselbe in 200 Arbeitstagen mit ca. 1900 Arbeitsstunden gleich 1201 kg.

Die mittlere indizierte Leistung ist 165 PS_i, folglich der Ölverbrauch

$$= \frac{1\,201\,000}{165 \cdot 1900} = \mathbf{3,83\ g} \text{ pro } 1\ PS_i\text{-Stunde.}$$

Für eine effektive Pferdekraftstunde sonach

$$\frac{3,83}{0,85} = \mathbf{4,5\ g.}$$

Den Preis zu 0,60 ℳ pro 1 kg gesetzt, giebt

$$\frac{4,5 \cdot 0,60}{1000} = 0,0027 \text{ ℳ pro } 1\ PS_e\text{-Stunde.}$$

A) Ununterbrochener Betrieb.

200 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Montage	47000 ℳ
Fundament zur Maschine u. s. w. . .	6000 „
	53000 ℳ
Gebäude	12000 „
Gesamt-Anlagekosten	65000 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 65000 ℳ zu 4 1/2 %	2925 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7 % von 53000 ℳ	3710 „
b) 2 1/2 % von 12000 ℳ . . .	300 „
3. Bedienungskosten: 1 Heizer + 1 Maschinist 2·7·365	5110 „
4. Schmiermittel: 200·0,0027·365·24 .	4730 „
5. Unterhaltungskosten	400 „
	17175 ℳ

6. Brennstoffkosten:

a) Anthrazitbetrieb:

$200 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 0,438 = 767400$ kg Anthr.

$200 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 0,077 = 134900$ kg Koks.

b) Koksbetrieb:

$200 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 0,773 = 1354300$ kg Koks.

(Siehe Tabelle 11.)

400 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Montage	88000 ℳ
Fundamente zur Maschine u. s. w. . .	9000 „
	97000 ℳ
Gebäude	16800 „
Gesamt-Anlagekosten	113800 ℳ

II. Kraftgas.

A) Ununterbrochener Betrieb.

Tabelle 11.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . ℳ		17 175	17 175	17 175	17 175	17 175	17 175	17 175
Brennstoffkosten . . . . ℳ	a)	10 558	12 093	13 627	15 162	16 697	18 232	19 767
	b)	13 543						
Gesamt-Jahreskosten . . . . . ℳ	a)	27 733	29 268	30 802	32 337	33 872	35 407	36 942
	b)	30 718						
Kosten der Pferdekraftstunde . . ₰	a)	1,583	1,671	1,758	1,846	1,933	2,021	2,108
	b)	1,753						

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 113800 M. zu $4^1/_2$% 5121 „
2. Abschreibungen:
   a) 7% von 97000 M. . . . . 6790 „
   b) $2^1/_2$% von 16800 M. . . . 420 „
3. Bedienungskosten: 1 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarb. 10·2·365 . 7300 „
4. Schmiermittel: 400·0,0027·365·24 . 9460 „
5. Unterhaltungskosten . . . . . . 800 „

29891 M.

6. Brennstoffkosten:
   a) Anthrazitbetrieb:
      400·24·365·0,438 = 1534800 kg Anthr.
      400·24·365·0,077 = 269800 kg Koks.
   b) Koksbetrieb:
      400·24·365·0,773 = 2708600 kg Koks.

(Tabelle 12.)

600 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage	130000 M.
Fundamente u. s. w.	12000 „
	142000 M.
Gebäude	26400 „
Gesamt-Anlagekosten	168400 M.

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 168400 M. zu $4^1/_2$% 7578 M.
2. Abschreibungen:
   a) 7% von 142000 M. . . . 9940 „
   b) $2^1/_2$% von 26400 M. . . . 660 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist . . . . 7665 „
4. Schmiermittel: 600·0,0027·365·24 . 14190 „
5. Unterhaltungskosten . . . . . . 1200 „

41233 M.

6. Brennstoffkosten:
   a) Anthrazitbetrieb:
      600·24·365·0,438 = 2302200 kg Anthr.
      600·24·365·0,077 = 404700 kg Koks.
   b) Koksbetrieb:
      600·24·365·0,773 = 4062900 kg Koks.

(Tabelle 13.)

800 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage	172000 M.
Fundamente	15000 „
	187000 M.
Gebäude	36000 „
Gesamt-Anlagekosten	223000 M.

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 223000 M. zu $4^1/_2$% 10035 M.
2. Abschreibungen:
   a) 7% von 187000 M. . . . 13090 „
   b) $2^1/_2$% von 36000 M. . . . 900 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarbeiter . . . 9855 „
4. Schmiermittel: 800·0,0027·365·24 . 18920 „
5. Unterhaltungskosten . . . . . . 1600 „

54400 M.

6. Brennstoffkosten:
   a) Anthrazitbetrieb:
      800·24·365·0,438 = 3069600 kg Anthr.
      800·24·365·0,077 = 539600 kg Koks.
   b) Koksbetrieb:
      800·24·365·0,773 = 5417200 kg Koks.

(Tabelle 14.)

1000 PSe.

Anlagekosten:

Maschinenanlage mit Montage . . .	215000 M.
Fundamente	20000 „
	235000 M.
Gebäude	48000 „
Gesamt-Anlagekosten	283000 M.

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 283000 M. zu $4^1/_2$% 12735 M.
2. Abschreibungen:
   a) 7% von 235000 M. . . . 16450 „
   b) $2^1/_2$% von 48000 M. . . . 1200 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 2 Maschinisten . . . . 10220 „
4. Schmiermittel: 1000·0,0027·365·24 23650 „
5. Unterhaltungskosten . . . . . . 2000 „

66255 M.

6. Brennstoffkosten:
   a) Anthrazitbetrieb:
      1000·24·365·0,438 = 3837000 kg Anthr.
      1000·24·365·0,077 = 674500 kg Koks.
   b) Koksbetrieb:
      1000·24·365·0,773 = 6771500 kg Koks.

(Tabelle 15.)

B) Tagesbetrieb.

200 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Fundament und Montage	53000 M.
Gebäude	12000 „
Gesamt-Anlagekosten	65000 M.



Tabelle 12.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten ℳ		29 891	29 891	29 891	29 891	29 891	29 891	29 891
Brennstoffkosten ℳ	a)	21 116	24 186	27 254	30 324	33 394	36 464	39 534
	b)				27 086			
Gesamt-Jahreskosten ℳ	a)	51 007	54 077	57 145	60 215	63 285	66 355	69 425
	b)				56 977			
Kosten der Pferdekraftstunde ₰	a)	1,456	1,543	1,631	1,718	1,806	1,894	1,981
	b)				1,626			

Tabelle 13.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten ℳ		41 233	41 233	41 233	41 233	41 233	41 233	41 233
Brennstoffkosten ℳ	a)	31 674	36 279	40 881	45 486	50 091	54 696	59 301
	b)				40 629			
Gesamt-Jahreskosten ℳ	a)	72 907	77 512	82 114	86 719	91 324	95 929	100 534
	b)				81 862			
Kosten der Pferdekraftstunde ₰	a)	1,387	1,475	1,562	1,649	1,737	1,825	1,913
	b)				1,557			

Tabelle 14.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten ℳ		54 400	54 400	54 400	54 400	54 400	54 400	54 400
Brennstoffkosten ℳ	a)	42 232	48 372	54 508	60 648	66 788	72 928	79 068
	b)				54 172			
Gesamt-Jahreskosten ℳ	a)	96 632	102 772	108 908	115 048	121 188	127 328	133 468
	b)				108 572			
Kosten der Pferdekraftstunde ₰	a)	1,379	1,466	1,553	1,642	1,729	1,817	1,904
	b)				1,549			

Tabelle 15.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten ℳ		66 255	66 255	66 255	66 255	66 255	66 255	66 255
Brennstoffkosten ℳ	a)	52 790	60 465	68 135	75 810	83 485	91 160	98 835
	b)				67 715			
Gesamt-Jahreskosten ℳ	a)	119 045	126 720	134 390	142 065	149 740	157 415	165 090
	b)				133 970			
Kosten der Pferdekraftstunde ₰	a)	1,359	1,447	1,534	1,622	1,709	1,797	1,885
	b)				1,529			

B) Tagesbetrieb.

Tabelle 16.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten ℳ		11 117	11 117	11 117	11 117	11 117	11 117	11 117
Brennstoffkosten ℳ	a)	4 246	4 863	5 479	6 096	6 712	7 328	7 945
	b)				5 445			
Gesamt-Jahreskosten ℳ	a)	15 363	15 980	16 596	17 213	17 829	18 445	19 062
	b)				16 562			
Kosten der Pferdekraftstunde ₰	a)	2,328	2,421	2,514	2,608	2,701	2,795	2,888
	b)				2,509			

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 65000 ℳ zu $4^1/_2$%	2925 „
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 53000 ℳ	3710 „
b) $2^1/_2$% von 12000 ℳ . . .	300 „
3. Bedienungskosten: 1 Heizer + 1 Maschinist	2100 „
4. Schmiermittel: 200·0,0027·300·11 .	1782 „
5. Unterhaltungskosten	300 „
	11117 ℳ

6. Brennstoffkosten:

a) Anthrazitbetrieb:

200·11·300·0,467 = 308200 kg Anthr.

200·11·300·0,083 = 54800 kg Koks.

b) Koksbetrieb:

200·11·300·0,825 = 544500 kg Koks.

(Tabelle 16.)

400 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Fundament und Montage	97000 ℳ
Gebäude	16800 „
Gesamt-Anlagekosten	113800 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 113800 ℳ zu $4^1/_2$%	5121 „
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 97000 ℳ	6790 „
b) $2^1/_2$% von 16800 ℳ . . .	420 „
3. Bedienungskosten: 1 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarb. 10·300 . .	3000 „
4. Schmiermittel: 400·0,0027·300·11 .	3564 „
5. Unterhaltungskosten	600 „
	19495 ℳ

6. Brennstoffkosten:

a) Anthrazitbetrieb:

400·11·300·0,467 = 616400 kg Anthr.

400·11·300·0,083 = 109600 kg Koks.

b) Koksbetrieb:

400·11·300·0,825 = 1089000 kg Koks.

(Tabelle 17.)

600 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Montage und Fundamenten	142000 ℳ
Gebäude	26400 „
Gesamt-Anlagekosten	168400 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 168000 ℳ zu $4^1/_2$%	7578 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 142000 ℳ . . .	9940 „
b) $2^1/_2$% von 26400 ℳ . . .	660 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist 10,50·300	3150 „
4. Schmiermittel: 600·0,0027·300·11 .	5346 „
5. Unterhaltungskosten	900 „
	27574 ℳ

6. Brennstoffkosten:

a) Anthrazitbetrieb:

600·11·300·0,467 = 924600 kg Anthr.

600·11·300·0,083 = 164400 kg Koks.

b) Koksbetrieb:

600·11·300·0,825 = 1633500 kg Koks.

(Tabelle 18.)

800 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Montage und Fundament	187000 ℳ
Gebäude	36000 „
Gesamt-Anlagekosten	223000 ℳ

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 223000 ℳ zu $4^1/_2$%	10035 ℳ
2. Abschreibungen:	
a) 7% von 187000 ℳ . . .	13090 „
b) $2^1/_2$% von 36000 ℳ . . .	900 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 1 Maschinist + 1 Hilfsarbeiter . . .	4050 „
4. Schmiermittel: 800·0,0027·300·11 .	7128 „
5. Unterhaltungskosten	1200 „
	36403 „

6. Brennstoffkosten:

a) Anthrazitbetrieb:

800·11·300·0,467 = 1232800 kg Anthr.

800·11·300·0,083 = 219200 kg Koks.

b) Koksbetrieb:

800·11·300·0,825 = 2178000 kg Koks.

(Tabelle 19.)

1000 PSe.

Anlagekosten:

Gesamte Maschinenanlage mit Montage und Fundament	235000 ℳ
Gebäude	48000 „
Gesamt-Anlagekosten	283000 ℳ

Tnbelle 17.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ		19 495	19 495	19 495	19 495	19 495	19 495	19 495
Brennstoffkosten . . . . ℳ	a)	8 492	9 726	10 958	12 192	13 424	14 656	15 890
	b)				10 890			
Gesamt-Jahreskosten . . . . . . ℳ	a)	27 987	29 211	30 453	31 687	32 919	34 151	35 385
	b)				30 385			
Kosten der Pferdekraftstunde . . ₰	a)	2,120	2,213	2,307	2,401	2,494	2,587	2,681
	b)				2,302			

Tabelle 18.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ		27 574	27 574	27 574	27 574	27 574	27 574	27 574
Brennstoffkosten . . . . ℳ	a)	12 738	14 589	16 437	18 288	20 136	21 984	23 835
	b)				16 335			
Gesamt-Jahreskosten . . . . . . ℳ	a)	40 312	42 163	44 011	45 862	47 710	49 558	51 409
	b)				43 909			
Kosten der Pferdekraftstunde . . ₰	a)	2,036	2,129	2,223	2,316	2,409	2,503	2,596
	b)				2,218			

Tabelle 19.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ		36 403	36 403	36 403	36 403	36 403	36 403	36 403
Brennstoffkosten . . . . ℳ	a)	16 984	19 452	21 916	24 384	26 848	29 312	31 780
	b)				21 780			
Gesamt-Jahreskosten . . . . . . ℳ	a)	53 387	55 855	58 319	60 787	63 251	65 715	68 183
	b)				58 183			
Kosten der Pferdekraftstunde . . ₰	a)	2,022	2,116	2,209	2,303	2,396	2,489	2,583
	b)				2,204			

Tabelle 20.

		I	II	III	IV	V	VI	VII
Konstante Jahreskosten . . . . . . ℳ		44 995	44 995	44 995	44 995	44 995	44 995	44 995
Brennstoffkosten . . . . ℳ	a)	21 230	24 315	27 395	30 480	33 560	36 640	39 725
	b)				27 225			
Gesamt-Jahreskosten . . . . . . ℳ	a)	66 225	69 310	72 390	75 475	78 555	81 635	84 720
	b)				72 220			
Kosten der Pferdekraftstunde . . ₰	a)	2,007	2,100	2,194	2,287	2,380	2,474	2,567
	b)				2,188			

Jahreskosten:

1. Verzinsung von 283 000 ℳ zu $4^1/_2$% . . . 12 735 ℳ
2. Abschreibungen:
   a) 7% von 235 000 ℳ . . . 16 450 „
   b) $2^1/_2$% von 48 000 ℳ . . . 1 200 „
3. Bedienungskosten: 2 Heizer + 2 Maschinisten . . . . 4 200 „
4. Schmiermittel: 1000·0,0027·300·11 . . . 8 910 „
5. Unterhaltungskosten . . . . 1 500 „

44 995 ℳ

6. Brennstoffkosten:

a) Anthrazitbetrieb:

$$1000 \cdot 11 \cdot 300 \cdot 0{,}467 = 1\,541\,000 \text{ kg Anthr.}$$

$$1000 \cdot 11 \cdot 300 \cdot 0{,}083 = 274\,000 \text{ kg Koks.}$$

b) Koksbetrieb:

$$1000 \cdot 11 \cdot 300 \cdot 0{,}825 = 2\,722\,500 \text{ kg Koks.}$$

(Tabelle 20.)

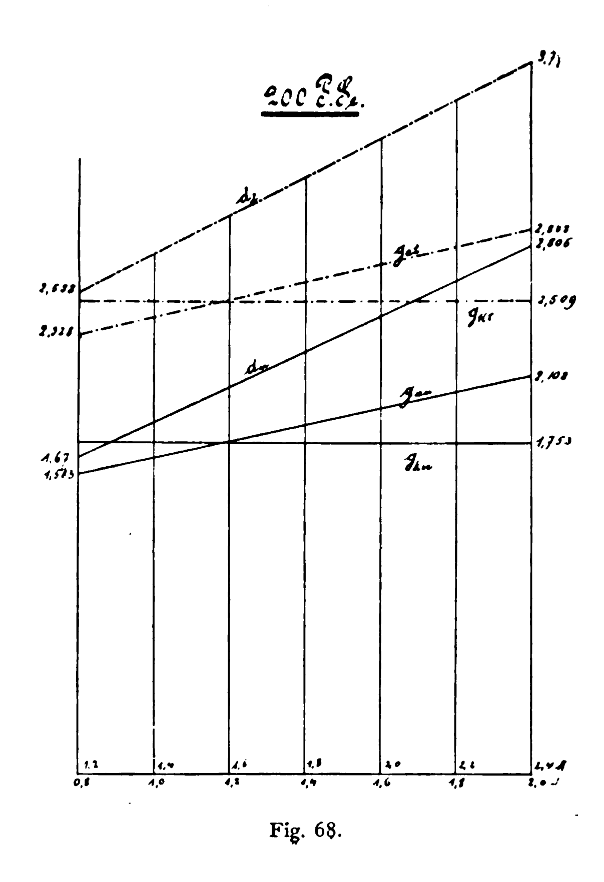


Fig. 68.

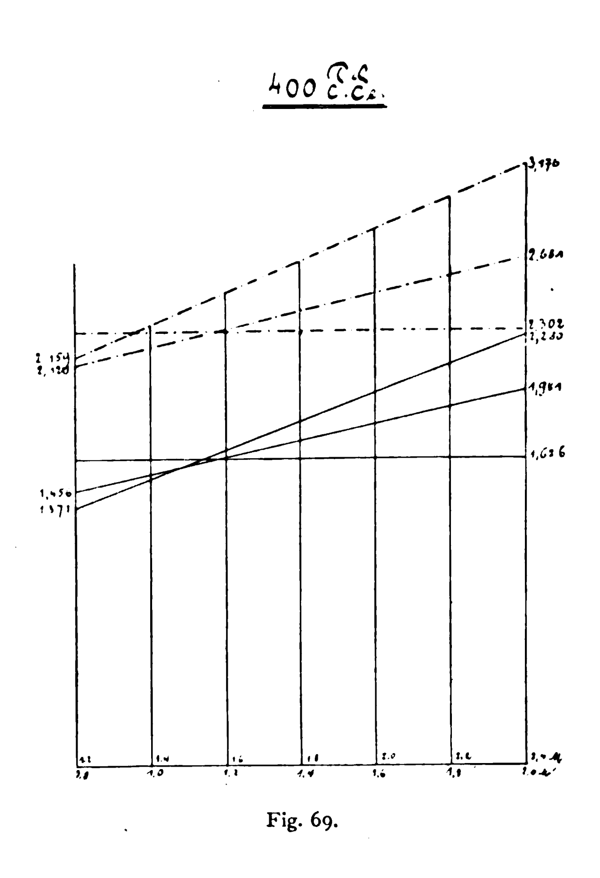


Fig. 69.

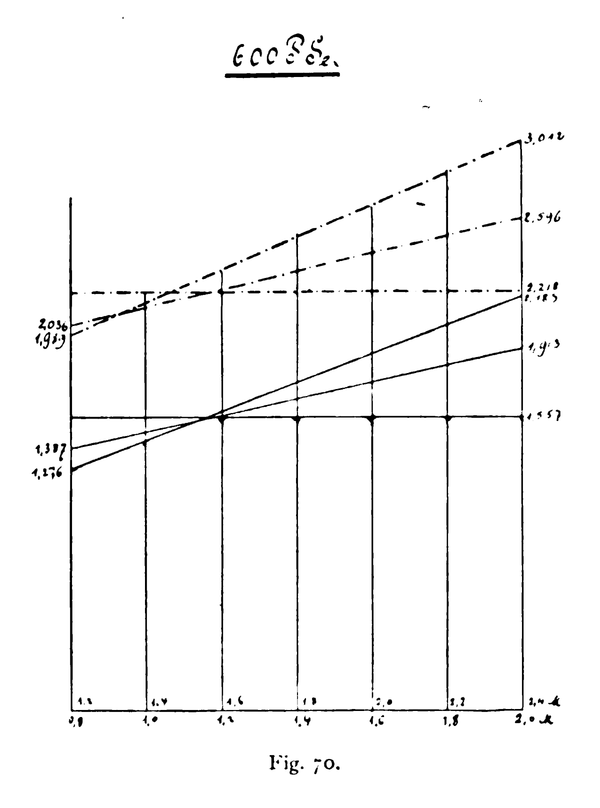


Fig. 70.

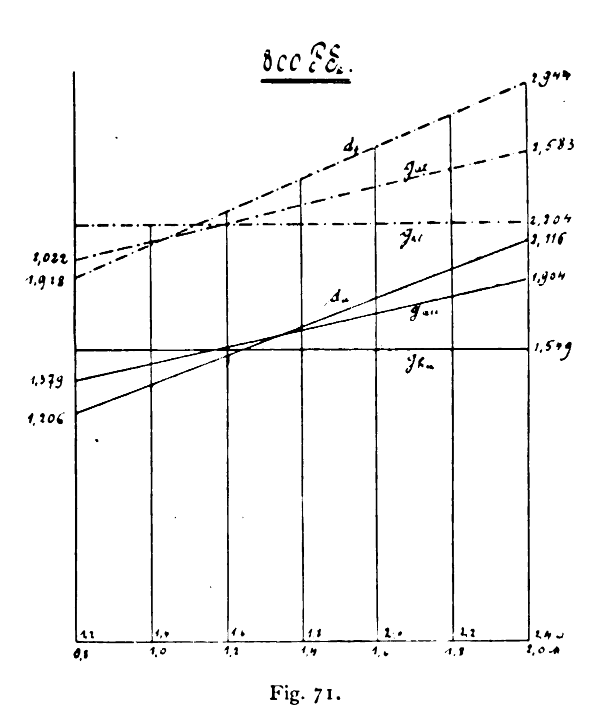


Fig. 71.



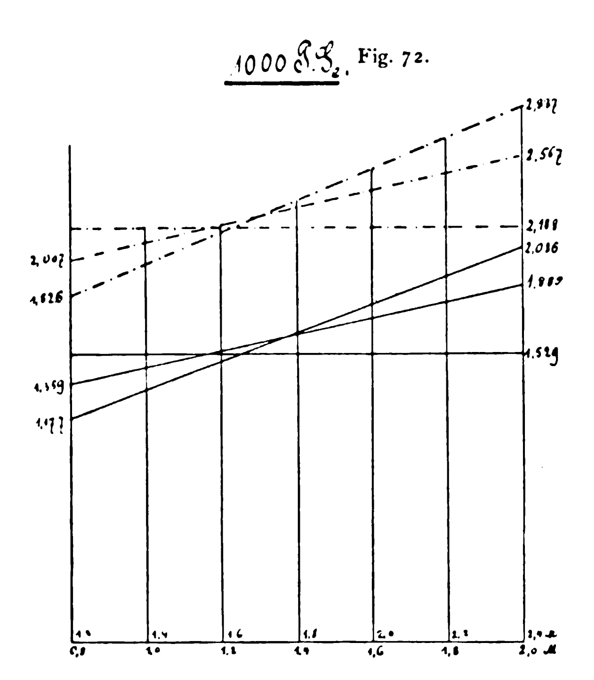
Kosten der Pferdekraftstunde.

Leistung	Preis des Brennstoffes								
			Kohle 0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00
			Antbr. 1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40
			Koks 1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
200 PSe	Dampfkraft	Ununterbrochen	1,670	1,859	2,048	2,232	2,426	2,615	2,805
		Tagesbetrieb	2,558	2,761	2,965	3,168	3,372	3,575	3,778
	Kraftgas, Anthrazit	ununterbrochen	1,583	1,671	1,758	1,846	1,933	2,021	2,108
		Tagesbetrieb	2,328	2,421	2,514	2,608	2,701	2,795	2,888
	Kraftgas, Koks	ununterbrochen				1,753			
		Tagesbetrieb				2,509			
400 PSe	Dampfkraft	ununterbrochen	1,371	1,522	1,674	1,825	1,977	2,129	2,280
		Tagesbetrieb	2,159	2,329	2,499	2,668	2,837	3,007	3,176
	Kraftgas, Anthrazit	ununterbrochen	1,456	1,543	1,631	1,718	1,806	1,894	1,981
		Tagesbetrieb	2,120	2,213	2,307	2,401	2,494	2,587	2,681
	Kraftgas, Koks	ununterbrochen				1,626			
		Tagesbetrieb				2,302			
600 PSe	Dampfkraft	ununterbrochen	1,276	1,428	1,579	1,731	1,882	2,034	2,185
		Tagesbetrieb	1,989	2,159	2,330	2,500	2,671	2,841	3,012
	Kraftgas, Anthrazit	ununterbrochen	1,387	1,475	1,562	1,649	1,737	1,825	1,913
		Tagesbetrieb	2,036	2,129	2,223	2,316	2,409	2,503	2,596
	Kraftgas, Koks	ununterbrochen				1,557			
		Tagesbetrieb				2,218			
800 PSe	Dampfkraft	ununterbrochen	1,206	1,358	1,509	1,661	1,813	1,964	2,116
		Tagesbetrieb	1,928	2,097	2,266	2,436	2,605	2,775	2,944
	Kraftgas, Anthrazit	ununterbrochen	1,379	1,466	1,553	1,642	1,729	1,817	1,904
		Tagesbetrieb	2,022	2,116	2,209	2,303	2,396	2,489	2,583
	Kraftgas, Koks	ununterbrochen				1,549			
		Tagesbetrieb				2,204			
1000 PSe	Dampfkraft	ununterbrochen	1,177	1,329	1,480	1,632	1,783	1,935	2,086
		Tagesbetrieb	1,826	1,994	2.163	2,331	2,500	2,669	2,837
	Kraftgas, Anthrazit	ununterbrochen	1,359	1,447	1,534	1,622	1,709	1,797	1,885
		Tagesbetrieb	2,007	2,100	2,194	2,287	2,380	2,474	2,567
	Kraftgas, Koks	ununterbrochen				1,529			
		Tagesbetrieb				2,188			

In vorstehender Tabelle sind die Resultate der einzelnen Berechnungen zusammengestellt. Wir entnehmen denselben die Kosten der **effektiven Pferdekraftstunde** in Pfennigen.

Sehr übersichtlich lassen sich diese Zahlen zeichnerisch darstellen, wie dies in den Figuren 68—72 geschehen ist. Die Linien d_u und d_t gelten für Dampfbetrieb (ununterbrochen und Tagesbetrieb); die Linien g_{au} und g_{at} für Kraftgas aus Anthrazit erzeugt und die Linien g_{ku} und g_{kt} für aus Koks erblasenes Kraftgas. Letztere beiden Linien sind horizontal, weil der Kokspreis konstant zu 1 *M.* angenommen wurde.

Wie eingangs dieser Arbeit erwähnt wurde, lassen sich für Wasserkräfte ähnliche Rechnungen nicht durchführen; trotzdem wird es auf Grund der hier gegebenen Zusammenstellungen in jedem Falle ein Leichtes sein, den Wert einer Wasserkraft zu prüfen. Es ist eine Berechnung der Anlagekosten vorzu-


Fig. 72.



nehmen für den bestimmten Fall; sodann ergeben Verzinsung, Abschreibungen und Betriebskosten zusammen die Jahreskosten und somit die Kosten der Pferdekraftstunde. Ist diese Zahl kleiner als die den Tabellen für den in Frage kommenden Brennstoffpreis entsprechende, so ist die Wasserkraft zu wählen.

Dass der Kraftgasbetrieb besonders bei höheren Brennstoffpreisen wesentliche Vorteile bietet, dem Dampfbetriebe gegenüber, mag aus den Figuren ersehen werden.

Duisburg, den 28. August 1897.

Chr. Eberle.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Über die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. II. Aceton. G. Carrara, Gazz. chim. ital. **27** (1), 207—222. Die Arbeit ist eine Fortsetzung der in dieser Zeitschrift III, 398 referierten über Methylalkohol. Verf. verwahrt sich dagegen, dass inzwischen andere Forscher gleiche Untersuchungen angestellt haben, z. B. St. v. Laszczynski (diese Zeitschr. II, 55—77) und ihn obendrein noch nicht einmal erwähnt haben, obgleich er der erste war, der Untersuchungen in Alkohol etc. unternommen hat. Die vom Verf. gefundenen Werte der Leitfähigkeit von Acetonlösungen bei 25° sind in folgenden Tabellen enthalten, in denen μ_v die Leitfähigkeit bei der Verdünnung *v* bedeutet; *m* ist der Dissociationsgrad. Die dem Lösungsmittel eigentümliche Leitfähigkeit wurde zu 0,00066 bis 0,001 bestimmt und jedesmal in Betracht gezogen.

Lithiumchlorid.

v	μ_v	Differenz
32	6,08	2,69
64	8,77	3,30
128	12,07	3,99
256	17,06	6,16
512	23,22	10,20
1024	33,42	

μ_∞ in Wasser = 110
μ_∞ in Methylalkohol = 77,3

Jodkalium.

v	μ_v	Differenz	m
128	115,49	15,03	0,758
256	130,52	10,56	0,850
512	141,08	8,47	0,920
1024	149,55	4,05	0,975
2048	153,60		
4096	153,1		
∞	153,6		

μ_∞ in Wasser = 142,6
μ_∞ in Methylalkohol = 97,63

Jodnatrium.

v	μ_v	Differenz	m
256	126,30	7,22	0,818
512	133,52		0,954
1024	139,85		
2048	128,48		
∞	139,85		

μ_∞ in Wasser = 121,4
μ_∞ in Methylalkohol = 89,77

Jodammonium.

v	μ_v	Differenz	m
128	67,32	18,15	0,494
256	85,47	18,59	0,628
512	104,06	16,71	0,765
1024	120,77	16,24	0,888
2048	136,01		
∞	152,5		

μ_∞ in Wasser = 142,6
μ_∞ in Methylalkohol = 105,25

Tetramethylammoniumjodid.

v	μ_v
1346	115,66
2692	119,76

μ_∞ in Wasser = 115,6
μ_∞ in Methylalkohol = 115,3

Tetraäthylammoniumjodid.

v	μ_v	Differenz
128	76,62	13,26
256	89,88	10,44
512	101,32	12,67
1024	113,99	
2048	111,04	

μ_∞ in Wasser = 199,2
μ_∞ in Methylalkohol = 91,13

Trimethylsulfinjodid.

v	μ_v	Differenz
256	88,45	16,35
512	103,78	6,09
1024	109,87	8,62
2048	117,49	

μ_∞ in Wasser = 119,3
μ_∞ in Methylalkohol = 116,68

Triäthylsulfinjodid.

v	μ_v	Differenz	m
16	44,19	13,04	0,276
32	59,23	14,17	0,355
64	73,40	18,27	0,439
128	91,67	17,76	0,549
256	108,43	20,58	0,649
512	128,01		0,766
∞	167		

μ_∞ in Wasser = 107,6
μ_∞ in Methylalkohol = 112,53

Chlorwasserstoff.

v	μ_v	Differenz
7,944	1,29	
		0,03
15,888	1,32	
		0,37
31,776	1,69	
		0,62
63,552	2,21	

μ_∞ in Wasser = 395,2

μ_∞ in Methylalkohol = 133,08

Trichloressigsäure.

v	μ_v	Differenz
3,316	0,0578	
		0,2008
23,246	0,2586	
		0,2604
46,482	0,4190	

μ_∞ in Wasser = 358

μ_∞ in Methylalkohol = 121,24.

Zunächst zeigen die Versuche, dass nicht alle Körper in Acetonlösung eine mit der Verdünnung wachsende, und einem bestimmten Grenzwert zustrebende molekulare Leitfähigkeit aufweisen. Dies zeigt sich schon an den Differenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Verdünnungsgraden, die sich vermindern müssten, wenn die molekulare Leitfähigkeit schliesslich konstant würde. Es ist dies nur bei Jodkalium, Jodnatrium, und in geringem Grade bei Jodammonium der Fall, während sie z. B. bei HCl u. a. sogar wächst (vgl. Laszczynski). Ausserdem sind diese Differenzen in der Acetonlösung ausserordentlich viel grösser als bei Wasser und Methylalkohol. Es zeigte sich, dass Substanzen, die in Wasser stark dissociiert sind, in Aceton nur sehr minimale Leitfähigkeit besitzen, z. B. $LiCl$, HCl und $CCl_3\,COOH$, zum Teil so, dass die beobachteten Werte kaum die Beobachtungsfehler überstiegen. Es sind gerade dies die Substanzen, die mit dem Aceton leicht Kondensationsprodukte bilden. $LiCl$ z. B. entzieht dem Aceton leicht das Wasser, vielleicht bildet sich auch eine Verbindung $LiCl - C_3H_6O$. Chlorwasserstoff bildet mit Aceton Mesityloxyd und Phoron. — Verf. stellt dann folgende Betrachtungen an: Die Messung der Dissociation durch Bestimmung der Leitfähigkeit hängt von zwei Faktoren ab, der Fähigkeit des Lösungsmittels, grössere Molekülkomplexe in einzelne Moleküle und weiter in die Ionen zu spalten, und der Fähigkeit, die Ionen mit einer gewissen Geschwindigkeit passieren zu lassen, d. h. die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit. Letztere ist wiederum durch die Reibung der Ionen mit der Lösungsflüssigkeit, der „elektrolytischen Reibung" gegeben. Ist in jedem Lösungsmittel die Beziehung zwischen beiden Faktoren konstant, so kann man durch Beobachtung vieler Substanzen in vielen Lösungsmitteln dazu kommen, die Faktoren zu trennen und einzeln zu bestimmen. In Wasser wirken beide Faktoren insofern gemeinsam, dass einer grossen Ionisationskraft eine kleine Reibung entspricht. In Aceton dagegen ist wahrscheinlich die Ionisationskraft klein, die Reibung ebenfalls, und hat Verf. gerade aus dem Grunde, weil die Beziehung beider Faktoren so sehr verschieden ist in Wasser und Aceton, die Acetonlösung zu seinen Versuchen gewählt. Dass das Aceton eine sehr geringe Ionisationskraft besitzt, sieht man daraus, dass die meisten Substanzen eine sehr geringe Leitfähigkeit haben und nicht die Tendenz, bei grossen Verdünnungen einen bestimmten Grenzwert anzunehmen. Wo aber letzteres der Fall ist, tritt das Konstantwerden der Molekularleitfähigkeit erst sehr viel später ein als bei Wasser. Zudem sind, wie oben erwähnt, die Unterschiede zwischen den Molekularleitfähigkeiten zweier auf einander folgender Verdünnungen ($v_n = \frac{1}{2} v_{n+1}$) sehr viel grösser. Stellt man nun eine Tabelle auf, die für die verschiedenen Lösungsmittel die Verdünnungen enthält, die eine gleich weitgehende Dissociation bedingen, so hat man einen direkten Vergleich der Ionisationskraft.

Dissociationsgrad	Lösung von Triäthylsulfinjodid in						
	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol	Normal-Propylalkohol	Isopropylalkohol	Allylalkohol	Aceton
0,276	—	—	—	26	35	—	16
0,355	—	—	23	59	69	—	32
0,439	—	14	51	123	175	—	64
0,549	—	45	114	270	349	27	128
0,649	—	119	241	511	—	50	256
0,760	8	396	504	1015	—	89	498
0,787	16	491	619	—	—	68	—
0,898	64	882	992	—	—	203	—

Dissociationsgrad	KJ			NaJ			NH_4J		
	Wasser	Methylalkohol	Aceton	Wasser	Methylalkohol	Aceton	Wasser	Methylalkohol	Aceton
0,758	—	29	128	—	29	—	—	32	499
0,850	—	90	256	—	124	282	—	138	808
0,920	42	436	512	76	634	—	—	351	1316

Man sieht, wie sehr viel grösser die Ionisationskraft des Wassers als diejenige der anderen Lösungsmittel ist.

H. D.

Über die Berechnung der Leitfähigkeit von Elektrolyten. J. G. Mac Gregor, Transac. of the Roy. Soc. of Canada, Sect. III, 2. Serie 96/97.

S. 65—82. Eine referatartige Zusammenstellung der mathematischen Berechnungen von Leitfähigkeiten gemischter Lösungen mit oder ohne gemeinsames Ion. Am Schluss eine Tabelle von Beobachtungen von *Na Cl*- und *K Cl*-Mischung durch Bender, und eine solche zwischen *H Cl* und *Na Cl* von Mac Intosh; die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist recht gut.

H. D.

Über die Beziehung der physikalischen Eigenschaften wässeriger Lösungen zu ihrem Ionisationszustand. J. G. Mac Gregor, Transact. of the Nova Scot. Inst. of. Science, Vol. IX., Session 96/97, 219—245. Eingehendes Referat über den Zusammenhang und die Beziehungen von Dichte, thermischer Ausdehnung, Viskosität, Oberflächenspannung etc. und ihrer Temperaturkoeffizienten mit der Dissociation.

H. D.

Über die Anzahl der Ionen in einigen Kobalt - Ammoniakverbindungen. E. Petersen. Ztschr. phys. Ch. **22**, 410—423. Werner und Miolati (ib. **12** 35, **14** 506, **21** 225) haben aus der Messung der Leitfähigkeit bei 25° und bestimmter Verdünnung Schlüsse auf die Ionenzahl der Ammoniakdoppelsalze gezogen. Verf. hält dies für nicht angängig. Die oft abnormen Reaktionen der negativen Radikale solcher Verbindungen zeigen, dass die Spaltung der Moleküle je nach den äusseren Umständen verschieden sein kann. Auch kann man beobachten, dass die Leitfähigkeit mit der seit der Auflösung verflossenen Zeit variiert. Verf. bestimmt deshalb Leitfähigkeit (nach Kohlrausch) und osmotischen Druck (aus der Gefrierpunktserniedrigung) zu gleicher Zeit und sofort nach der Auflösung. Aus dieser wurde die Molekulardepression und durch Division mit 18,7 der Vant Hoff'sche Koeffizient i berechnet. Andrerseits wurde i nach der Formel $i = 1 + (k - 1)\,\alpha$ berechnet; α ist der Dissoziationsgrad (Quotient aus der beobachteten molekularen Leitfähigkeit und λ_∞), und k die Anzahl Ionen. Für k wurde diejenige Zahl (2, 3 oder 4) gewählt, deren Benutzung Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen gefundenen Werten von i ergab. Für λ_∞ wurde λ_{3200}, das direkt gemessen wurde, eingesetzt. Dies, sowie der Umstand, dass diese Werte zuletzt gemessen wurden, und sich die Leitfähigkeit mit der Zeit erhöht, sind kleine Fehlerquellen, die jedoch entgegengesetzt wirken.

Dinitro-Triammin-Kobaltchlorid $(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_3\,Cl$.

v	μ_v sofort nach Auflösung bei 0°	bei 25°
50	52,0	94,1
100	53,7	98,6
200	54,6	100,7
400	—	105,1
800	—	115,7
1600	58,9	116,1
3200	62,0	—

Eine andere Versuchsreihe nach längerem Stehen:

v	μ_v bei 25° nach kurzem Stehen	n. 6 Stunden
125	113,1	197,9
250	121,3	—
500	127,5	—
1000	138,7	—
2000	159,1	—

Es zeigt sich also, dass die Leitfähigkeit mit der Zeit schnell wächst.

v	Beobacht. Depression	Molekular Depression	i	$1+(k-1)\alpha$ $k=2$	$k=3$	$k=4$
50	0,090	45,0	2,41	1,84	2,68	3,52
100	0,050	50,0	2,67	1,87	2,73	3,60

Man sieht also, dass die Werte für $k = 3$ recht gut stimmen. Das Salz ist also in 3 Ionen zerfallen. — In ähnlicher Weise wurden weitere Salze untersucht. Es zeigte sich:

Dinitro-Triammin-Kobaltnitrat $(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_3\,NO_3$ *) leitet ungeheuer schlecht; die Molekulardepression ist nahe der normalen (18·4 und 20·4).

Flavo und Croceo-Kobaltnitrat $(NO_2)_2\,Co\,(NH_3)_4\,NO_3$. Ersteres hat die Leitfähigkeit μ_{3200} bei 0° = 65,0 bei 25° = 121,6; k ist = 4. Letzteres μ_{3200} bei 0° = 68,0, bei 25° = 113,5; $k = 4$.

Praseo-Kocaltchlorid $Cl_2\,Co\,(NH_3)_4\,Cl$: μ_{3200} bei 0° = 156,1, bei 25° = 39·8; $k = 4$.

Dichloro-Aethylendiammin-Praseo-Kobaltbromid $Cl_2\,Co\,(C_2H_4N_2H_4)_2\,Br$: μ_{3200} 67,5 und 144,3; $k = 3$.

Dibromo - Aethylidendiammin - Praseo - Kobaltnitrat $Br_2\,Co\,(C_2H_4N_2H_4)_2\,NO_3$: μ_{3200} = 91,5 bei 0°; $k = 4$.

Dichloro-Aethylendiammin-Violeo-Kobaltchlorid $Cl_2\,Co\,(C_2H_4N_2H_4)\,Cl$: μ_{3200} bei 0° = 64,0; $k = 4$.

Dichloro-Aethylendiammin-Violeo-Kobaltnitrat: μ_{3200} = 76,2 und 200,0; $k = 4$.

Chloro-Nitro-Tetrammin-Kobaltchlorid $NO_2\,Cl\,Co\,(NH_3)_4\,Cl$: μ_{3200} = 144·8 und 284·8; $k = 4$.

*) Druckfehler im Original. Dort steht: Dinitro-Triammin-Kobaltnitrit — $(NO_2)_2\,CO\,(NH_3)_3\,Cl$.



Karbonato-Tetrammin-Kobaltbromid $CO_3 Co(NH_3)_4 Br$: $\mu_{3200} = 70{,}7$ und $131{,}3$; $k = 3$.

Zum Schluss giebt Verf. eine Tabelle von sämtlichen untersuchten Lösungen, in der es sich zeigt, dass die Werte für i sehr gut mit einander stimmen. — Welche die Ionen sind, lässt sich aus den Versuchen nicht ersehen, ebensowenig die Konstitution, wie Verf. selbst hervorhebt. H. D.

Über die Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lösung. E. v. Stackelberg. Ztschr. phys. Ch. **22**, 493—496, 1897. Die Arbeit enthält für eine Lösung mit mehreren Kationen und Anionen von verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten eine mathematische Ableitung der von einer bestimmten Elektricitätsmenge in Bewegung gesetzten Ionen und der Anteile der einzelnen Ionen an der Beförderung derselben Elektricitätsmenge. Die Notiz lässst sich nicht anders als wörtlich wiedergeben, und muss daher auf das Original verwiesen werden. H. D.

Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. A. de Hemptinne. Ztschr. Phys. Ch. **22**, 358—372 und **23**, 483—492, 1897. Verf. untersucht die Reaktions- resp. Zerfallgeschwindigkeiten von Gasen in einem von einer der Lecherschen resp. Tesla'schen ähnlichen Anordnung gelieferten Felde elektrischer Schwingungen in Bezug auf ihre Abhängigkeit von Druck, Temperatur und der Wellenlänge der Schwingungen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit vermindert sich mit dem Druck, natürlich auch mit dem Fortschreiten der Reaktion, weil die Reaktionen nur bis zu einem bestimmten Punkt stattfinden. Ebenso ändert sich die Grenze des Zerfalls mit dem Druck. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge ist bei verschiedenen Gasen verschieden. So ist z. B. Allylalkohol wenig empfindlich gegen Änderung derselben, wohl aber Aceton. Im übrigen muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. D.

Über das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen. W. Nernst. Ztschr. Phys. Ch. **22**, 539—542. Die kurze Notiz, eine Fortsetzung und Erweiterung des Referats über Berührungselektricität, diese Ztschr. III., 209, sei hier zum Teil wörtlich wiedergegeben.

1. Chemisches Gleichgewicht. Ein Gemisch von zwei Metallen, (Amalgam, isomorphes Gemisch, mechanisches Gemisch) sei mit einer wässerigen Lösung im Gleichgewichte; denken wir uns das eine Metall in Lösung gehend, während gleichzeitig das zweite in äquivalenter Menge ausgefällt wird, so muss die bei dieser virtuellen Verschiebung geleistete Arbeit gleich Null sein.

Wir finden so die Gleichgewichtsbedingungen:

$$A - F_1 + \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + F_2 - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} = 0, \qquad (1)$$

und damit kein Strom fliesst:

$$A - F_1 + F_2 = 0. \qquad (2)$$

Darin bedeutet F_1 die Potentialdifferenz des ersten Metalles gegen die Lösung, P_1 seine elektrolytische Lösungstension, p_1 den osmotischen Druck der Ionen des ersten Metalles, n_1 den chemischen Wert, und die gleichen Buchstaben mit dem Index 2 beziehen sich auf das zweite Metall. A ist die etwaige elektrische Kontaktkraft zwischen den beiden Metallen, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Für den Fall, dass das Metallgemisch homogen ist, wird natürlich $F_1 = F_2 = F$ und $A = 0$. In jedem Falle erhalten wir aus (1) und (2)

$$\frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} \qquad (3)$$

$$\text{oder } \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}. \qquad (4)$$

Als Beispiel führt Verfasser einen von A. Ogg (**Über das Lösungsgleichgewicht zwischen Amalgamen und Elektrolyten** ib. **22**, 536—38) untersuchten Fall an. Ogg hat durch Schütteln von Ag mit $AgNO_3$lösung einen Gleichgewichtszustand (vermöge der Reaktion $Hg + \overset{+}{Ag} = \overset{+}{Hg} + Ag$) hergestellt, der wegen des gleichen Dissociationszustandes von $AgNO_3$ und $HgNO_3$ der Formel $a = k \cdot b \cdot c$ gehorchen muss, wo k die Gleichgewichtskonstante, a und b die in Lösung befindlichen Mengen Ag und Hg, und c die Konzentration des gebildeten Amalgams an Silber sind; die experimentelle Untersuchung ergab die Richtigkeit dieser Überlegung, indem k sich als konstant erwies. Wenden wir den Fall auf Gleichung (4) an, so ist $n_1 = n_2 = 1$ zu setzen, und P_1 ist der Konzentration des Amalgams proportional; P_2 ist konstant, weil die Lösungstension des im grossen Überschuss vorhandenen Hg als konstant anzusehen ist. Wir erhalten so, wenn wir für P_1, P_2 = Const., p_1 und p_2 die von Ogg benutzten Werte einsetzen:

$\frac{b}{a} = \frac{\text{const.}}{c}$, wo const. P_2 und sämtliche Proportionalitätsfaktoren enthält, d. i. $a = \text{const.} \cdot b \cdot c$, die Gleichung von Ogg.

2. Elektromotorische Wirksamkeit. Die Potentialdifferenzen F_1 und F_2 eines mechanischen Gemenges zweier Metalle sind einzeln nach der Nernst'schen Formel zu berechnen; die Potentialdifferenz F eines homogenen Gemisches lässt sich aus der Arbeit berechnen, deren es zum Transporte der Elektricitätsmenge 1 aus der Elektrode in die Lösung bedarf:

$$F = \nu \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + (1 - \nu) \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}, \quad (5)$$

worin ν den Bruchteil der Elektricitätsmenge bedeutet, der gebunden an die Ionen des ersten Metalles, $1 - \nu$, demgemäss denjenigen, der gebunden an die Ionen des zweiten Metalles aus der Elektrode in die Lösung übertritt. Nach Gleichung (5) folgt aber in Verbindung mit Gleichung (3):

$$F = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}. \quad (6)$$

3. Elektrolytische Abscheidung und Auflösung. Während also die oben eingeführte Grösse ν für die Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit sich als unwesentlich herausstellt, ist sie von massgebender Bedeutung für die Theorie der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung, denn sie giebt uns an, wie viel von dem einen und wie viel von dem andern Metalle durch den Strom aufgelöst oder abgeschieden wird. Diese Prozesse müssen sich offenbar nun so vollziehen, dass an der Grenzfläche das chemische Gleichgewicht in jedem Augenblicke gewahrt bleibt (andernfalls würde sich das Gleichgewicht sekundär von selbst herstellen, und die elektrochemischen Prozesse hörten auf, reversibel zu sein, was höchst unwahrscheinlich ist). Bei endlicher Stromdichte sind demgemäss die Diffusionserscheinungen in der wässerigen Lösung wie auch im flüssigen Amalgam von grösster Bedeutung; bei unendlich kleinen Stromdichten kommen im allgemeinen die relativen Mengen von Lösung und Metall in Betracht. Es gilt die Gleichung:

$$\delta \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} \cdot \sqrt[n_2]{\frac{p_2}{P_2}} = 0$$

für die Grenzfläche von Metall und Lösung, mit Hilfe deren und der sonstigen Versuchsbedingungen ν von Fall zu Fall zu ermitteln ist.

Betrachten wir, um zur Erläuterung ein einfaches Beispiel zu nehmen, die elektrolytische Abscheidung zweier Metalle von gleichem chemischen Werte, die als mechanisches Gemenge (nicht als feste oder flüssige Lösung) ausfallen; dann ist P_1 und P_2 konstant, und wir finden leicht $\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2}$ $=$ konstant, $\nu = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$, $1 - \nu = \frac{P_2}{P_1 + P_2}$; d. h. die Metalle fallen in dem Verhältnis der Ionenkonzentration aus, wie es im Gleichgewichtszustande vorhanden ist. — Die gleichzeitige Abscheidung von Chlor und Sauerstoff aus verdünnter Salzsäure ist ebenfalls nach obiger Formel zu berechnen. — Ternäre etc. Metallgemische lassen sich natürlich in ganz gleicher Weise behandeln.

Zum Schluss bemerkt Verfasser, dass die experimentelle Durchführung dieser Theorie in vieler Hinsicht, besonders auch für das Studium der Metalllegierungen und ihre elektrolytische Darstellung von Bedeutung sein wird. H. D.

Bestimmung der Affinitätsgrössen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren.

E. Baur, Zeitschr. phys. Chem. **23**, 409—416. Verfasser fand bei Messungen der Leitfähigkeit von Nitroharnstoff eine auffallende Veränderlichkeit der Dissociationskonstanten mit der Temperatur. Um dieser Eigentümlichkeit weiter nachzuforschen, mass er die Leitfähigkeit von Nitroharnstoff, Nitrourethan, Amidotetrazol und Benzolsulfonitramin bei 0°, 10°, 20°, 30° und 40° und verschiedenen Verdünnungen, sodann die Leitfähigkeit der $^1/_{1000}$ normal Natriumsalze, die er für λ_∞ Rechnung brachte, woraus er durch Addierung von $\lambda_{\infty (HCl - NaCl)}$ (Euler ib. **21**, 263) $\lambda_{\infty\, RH}$ berechnete. Er fand so für λ_∞

t	Nitroharnstoff	Nitrourethan	Amidotetrazol
0°	268,2	237,2	247,7
10	335,7	294,8	308,4
20	403,2	351,9	367,2
30	464,4	406,4	422,8
40	524,5	459,9	480,5

Bezolsulfonitramin bei 0° 236,9.

Die nach dem Ostwald'schen Gesetz:

$$C = \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 : \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) v$$

berechneten Dissociationskonstanten sind:

	0_0	10°	20°	30°	40°
Nitroharnstoff	$0{,}0_4388$	$0{,}0_4555$	$0{,}0_4700$	inkonstant	
Nitrourethan	$0{,}0_3303$	$0{,}0_3385$	$0{,}0_3483$	$0{,}0_3571$	$0{,}0_3644$
Amidotetrazol	$0{,}0_6312$	$0{,}0_6416$	$0{,}0_6573$	$0{,}0_6744$	$0{,}0_6914$.



Bei 30 und 40⁰ nahm bei Nitronharnstoff die Konstante mit der Verdünnung erheblich ab, bei Nitrourethan waren die Konstanten bei $v = 16$ alle zu klein; man befindet sich hier an der Grenze der Gültigkeit des Ostwald'schen Gesetzes. Im allgemeinen sieht man, dass alle drei Säuren bei erhöhter Temperatur viel stärker werden (zwischen 0 und 40⁰ 2—3 fach), während die Karbonsäuren, z. B. Essigsäure ihre Konstante nur um wenige Prozente erhöht. Ist diese starke Erhöhung bei Stickstoffsäuren durchgängig der Fall im Gegensatz zu Sauerstoffsäuren, so kann man darauf vielleicht eine Konstitutionsermittelungsmethode begründen. Eine Berechnung der Dissociationswärmen, die absorbiert werden, wenn eine Grammolekel der unzersetzten Substanz in die Ionen zerfällt, nach der van't Hoff-schen Gleichung ergab in Kalorien:

t	Nitroharnstoff	Nitrourethan	Amidotetrazol
5⁰	5477	3665	4724
15⁰	3812	3724	5258
25⁰	3640	2943	4593
35⁰	—	2260	3865.

H. D.



AUS DEN BIS JETZT EINGELAUFENEN WINTER-VORLESUNGSVERZEICHNISSEN DER HOCHSCHULEN MIT DEUTSCHER UNTERRICHTSSPRACHE.

(Fortsetzung von S. 175.)

I. Universitäten.

Leipzig.

Wiedemann: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. Physikalisches Halbpraktikum. — Drude: Theorie der Elektricität und des Magnetismus. — v. Öttingen: Ausgewählte Kapitel aus der Physik. — Wiedeberg: Strahlungserscheinungen. Physikalisches Kolloquium. — Ostwald: Allgemeine und physikalische Chemie. Chemisches Praktikum. Besprechungen über laufende wissenschaftliche Arbeiten. — Wislicenus: Ausgewählte Kapitel aus der Chemie der Metalle. Organische Chemie. Chemisches Vollpraktikum. Chemisches Halbpraktikum. — Beckmann: Anorganische Experimentalchemie. Chemisches Praktikum. — Stolbe: Organische Chemie, III. Teil. Die Zuckergruppe. — Knoblauch: Elektrochemie. Physikalisches Kolloquium. — Stohmann: Ausgewählte Kapitel aus der Thermochemie. — Wedige: Chemische Industrie der Theerfarbstoffe. — Paul: Geschichte der Chemie.

Bonn.

Kayser: Experimentalphysik, I. Teil. Physikalisches Laboratorium für Anfänger. Physikalisches Laboratorium für Vorgeschrittene. Physikalisches Kolloquium. — Lorberg: Theorie der Elastizität. Mechanik. — Curtius: Experimentalchemie. Ausgewählte Kapitel aus der Chemie. Chemisches Praktikum für Anfänger. — Anschütz: Kolloquium über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie. Repetitorium der anorganischen und organischen Chemie. Qualitative chemische Analyse. Über heterozyklische Kohlenstoffverbindungen. Chemisches Praktikum für Anfänger. — Partheil: Chemisches Praktikum für Anfänger. — Heusler: Chemische Metallurgie.

II. Technische Hochschulen.

München.

Sohncke: Experimentalphysik I. und II. Teil. Physikalisches Praktikum. — Schröter: Mechanische Wärmetheorie. — Voit: Grundzüge der Elektrotechnik, Theorie der Elektricität und des Magnetismus in Bezug auf Elektrotechnik. Theorie der Dynamomaschinen. Elektrische Beleuchtung. Telegraphie und Telephonie. Elektrotechnisches Praktikum. Angewandte Physik. — Edelmann: Elektrotechnisches Praktikum mit Vortrag. — Heinke: Elektrische Zentralanlagen. Elektrische Arbeitsübertragung. Berechnungen und Konstruktionen der Wechselstromtechnik. — Günther: Astrophysik und Geophysik in ihren Wechselbeziehungen. — v. Miller: Allgemeine Experimentalchemie. Organische Chemie mit Einschluss der theoretischen Chemie. Chemisches Praktikum im analytischen, organischen und elektrochemischen Laboratorium. — Eibner: Chemie der Benzolderivate. Über Pyridin- und Chinolinderivate. — Lipp: Analytische Chemie der Metalle und Metalloide nebst Gewichts- und Maassanalyse. Brennmaterialien und Feuerungsanlagen mit Einschluss der technischen Gasanalyse. Übungen in der technischen Gasanalyse. — Hofer: Allgemeine Elektrochemie. Elektroanalyse. Elektrometallurgie mit Einschluss von Galvanoplastik und Galvanostegie. Industrielle Elektrochemie. — Schultz: Chemische Technologie I., II. u. III. Teil. Übungen im chemisch-technischen Laboratorium. — Lintner: Chemische Technologie des Wassers und der Kohlenhydrate. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel. Gährungschemisches Praktikum nebst Übungen in der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln. Technologie und Waarenkunde mit besonderer Berücksichtigung der Gährungsgewerbe I. und II. Teil. — Pöhl: Geschichte der Chemie. Über die wichtigsten Vorkommnisse in der chemischen Tagesliteratur.



NOTIZEN.

Calciumkarbid- und Acetylengas-Verein. Am 29. August hat sich in Frankfurt a. M. ein „Calciumkarbid- und Acetylengas-Verein“ mit dem Sitze in Düsseldorf gebildet. In den Vorstand wurden einstimmig gewählt: Fabrikdirektor J. Knappich-Salmünster (Vorsitzender), Ingenieur F. Liebetanz-Düsseldorf (Schriftführer), Generalvertreter Jean Gerlach-Düsseldorf (Kassierer), als Beisitzer folgende Herren: Dr. O. Fröhlich-Berlin (von der Aktien-Gesell-



schaft Siemens & Halske), Dr. Hammerschmidt, Elektrochemiker und Oberingenieur der Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg, Rechtsanwalt Grünschild-Berlin, Ingenieur und Fabrikbesitzer Kuno Thurnauer-Nürnberg (i. F. Jean Stadelmann & Co.), Direktor Pfister-Basel (Gesellschaft für Acetylengas-Beleuchtung), M. Hesse-Hamburg.

Der Verein hat sich u. a. auch die Aufgabe gestellt, die öffentliche Meinung in Wort und Schrift, insbesondere durch Vorträge hervorragender Gelehrter und Techniker, über Wesen und Bedeutung des Acetylens aufzuklären, hierdurch die bestehenden Vorurteile zu beseitigen und auch auf diese Weise den Boden zu ebnen für eine rationelle Behandlung der Acetylengas-Industrie seitens der Polizei- und Eisenbahn-Behörden, sowie der Versicherungsgesellschaften. Der Verein wird sich aber auch mit den Behörden und den Versicherungsgesellschaften in direkte Verbindung setzen, und zwar in erster Linie mit den Chefs der Polizei-Verwaltungen wegen einer solchen Umgestaltung der Polizei-Verordnungen, durch welche die Interessen des Publikums und der Industrie in gleicher Weise berücksichtigt und mit einander ausgeglichen werden. In diesem Sinne referierte Rechtsanwalt Grünschild (Berlin) über die bestehenden Polizeiverordnungen von Berlin, Dresden und Kassel und verbreitete sich namentlich auch eingehend über die Beschlüsse der interkantonalen Konferenz in Bern vom 24. März 1897, die Grundlinien eines Verordnungsentwurfs über die Herstellung und Verwendung des Acetylengases betr., denen man sich im wesentlichen event. anschliessen könnte. Auf den Vorschlag des Referenten wurde der Vorstand beauftragt, eine Denkschrift über das Calciumcarbid und das Acetylengas, die zugleich in sorgfältiger Begründung einen vollständigen Entwurf zu einer Polizei-Verordnung enthalten soll, auszuarbeiten und dieselbe den zuständigen Stellen mit dem Antrage zuzufertigen, an der Hand der Denkschrift eine Enquête unter Zuziehung hervorragender Gelehrter und Techniker aus allen Teilen Deutschlands zu veranlassen und auf diese Weise nicht nur eine angemessene, sondern auch eine thunlichst gleichmässige Behandlung der Acetylengasindustrie durch die Behörden herbeizuführen. Als alleiniges Publikationsorgan wurde einstimmig die Fachzeitschrift „Kraft und Licht" gewählt. Der Beitritt in den Verein kann jederzeit erfolgen und teilt jedes Vorstandsmitglied bereitwilligst alles Nähere mit.



SPRECHSAAL.

Mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, stellen wir unter obigem Titel einige Spalten dieser Zeitschrift für die Diskussion von Tagesfragen zur Verfügung.

Zur Theorie der Bleiakkumulatoren.*)

Herr Professor Dr. J. Krutwig in Lüttich macht mich darauf aufmerksam, dass man aus dem von mir gewählten Wortlaut schliessen könne, Michaelis sei der erste gewesen, der in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie vom Jahre 1884 dem Bleioxyd gelegentlich die Rolle einer Säure zugeschrieben habe, während Professor Krutwig selbst vorher nicht nur den von Michaelis zitierten gelben Niederschlag bei Zusatz von Silbernitrat zu einer alkalischen Bleilösung erhalten, sondern auch auf Grund seiner Analysen dessen Konstitution bestimmt und in seiner in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft vom Jahre 1882 erschienenen Abhandlung nachgewiesen hat, dass man es hier mit bleiigsaurem Silber zu thun habe, in welchem das PbO_2 als ein Säureradikal aufzufassen sei.

Um Irrtümer zu vermeiden, gestatte ich mir die Priorität J. Krutwigs hierdurch nachträglich ausdrücklich festzustellen.

Philadelphia, den 6. September 1897.

C. Liebenow.

*) Diese Zeitschrift II. Jahrgang S. 420.

Das Kohleelement.

Unter dieser Überschrift widmet der Londoner „Electrician" meinen Mitteilungen an die deutsche elektrochemische Gesellschaft einen Leitartikel, in welchem eine derartige Oberflächlichkeit und Gehässigkeit des Urteils zu Tage tritt, dass ich mich jeden weiteren Eingehens auf Einzelheiten enthalten kann, zumal der von dem ungenannten Berichterstatter angeschlagene Ton mehrfach recht bedenklich unter den Nullpunkt eines selbst mässig entwickelten litterarischen Anstandsgefühles sinkt. Dr. W. Borchers.



NEUE BÜCHER.

Einführung in die Elektrotechnik. Von Dr. Theodor Erhard, Bergrat und Professor an der Bergakademie Freiberg. Mit 95 Figuren im Text. 183 Seiten. Leipzig, bei J. A. Barth. Preis 4 Mk., geb. 4,80 Mk.

Das sehr klar und ansprechend geschriebene Werkchen kann besonders auch den Elektrochemikern, welche sich die wichtigsten Prinzipien der Elektrotechnik aneignen wollen, empfohlen werden. Durch Benutzung zahlreicher graphischer Darstellungen wird das Verständnis auch dem in Mathematik weniger Bewanderten erleichtert. Ganz vortrefflich ist u. a. das Kapitel über Akkumulatoren, das auf 10 Seiten in sachgemässer Auswahl das Wichtigste bringt. Vielleicht wird in einer späteren Auflage eine ähnlich gute Übersicht über die elektrische Beleuchtung eingefügt, die ja doch mit der Elektrotechnik im engsten Zusammenhange steht und für ihre Entwicklung massgebend war. Das Buch füllt eine entschiedene Lücke aus. W. N.

Leitfaden der Physik. Von Dr. J. Heussi. 14. Auflage, bearbeitet von H. Weinert. Verlag von Otto Salle in Berlin. 144 Seiten mit 36 Seiten Anhang.

Das für den ersten Unterricht in der Physik (der Anhang behandelt die Grundbegriffe der Chemie) geschriebene Buch ist für den Lehrer bestimmt, um ihm einen praktischen Lehrplan zu geben, und ist für ihn besonders wertvoll dadurch, dass es (neben sehr vielen Abbildungen) aus dem täglichen Leben gegriffene Beispiele in reicher Anzahl bringt, so dass es dem Lehrer leicht wird, von bekannten Einzelerscheinungen ausgehend, den Schüler auf die dieselben zusammenfassenden Naturgesetze zu führen. Dass die Beispiele nur erwähnt und nicht erklärt sind, macht das Buch zum Selbstunterricht für den jungen Schüler unpraktisch. Etwas zu kurz gekommen ist die Elektricitätslehre, insbesondere Akkumulatoren und



Dynamomaschinen. Mit Freude zu begrüssen ist der chemische Anhang; leider kommt die Chemie im Lehrplan vieler Schulen noch immer viel zu wenig zu Ehren. H. D.

Elektrische Ströme. 10 Vorträge über die physikalischen Grundlagen der Starkstromtechnik. Von E. Cohn, Prof. der Physik in Strassburg. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 180 Seiten. Geh. 3,60 Mk.

Es fehlte bisher an einem Buch, das für den Laien, der sich über die Grundbegriffe der Elektricität und ihrer Anwendungen unterrichten möchte, diesen Gegenstand in streng wissenschaftlicher, doch leicht verständlicher Form darstellt, ohne aber durch allzu grosse Weitschweifigkeit zu ermüden. Das vorliegende Buch füllt diese Lücke vollständig aus. In 10 Vorträgen, die vor einem aus Ingenieuren, Architekten und Verwaltungsbeamten bestehenden Publikum gehalten und in diesem Buch vereinigt sind, sind vom rein thermodynamischen Standpunkt aus die Grundgesetze der Lehre vom Strom in angenehm lesbarer, logischer und leicht fassbarer Form entwickelt. Das Büchlein kann ausser dem Publikum, für das die Vorträge ursprünglich bestimmt waren, allen Laien, denen die Elektricität mit ihren viel gebrauchten Fachausdrücken noch tiefes Geheimnis geblieben ist, — und solche finden sich leider in der gebildeten Welt noch recht viele — sehr warm empfohlen werden. Vor allem sollte das Buch in allen Fabriken, die zur Beleuchtung oder zu anderen Zwecken Elektricität benutzen, zur Orientierung für die mit derselben hantierenden Personen angeschafft werden. Die Vorträge behandeln: 1. Arten der Energie; 2. Wirkungen des elektrischen Stroms; 3. Kräfte auf Stromträger im magnetischen Felde; 4. Das magnetische Feld gegebener Ströme; 5. Das Ohm'sche Gesetz; 6. Das Ohm'sche Gesetz (Forts.), Messinstrumente; 7. Induktionsströme; 8. Induktionsströme (Forts.); 9. Dynamoelektrische Maschinen und Elektromotoren, Wechselstrom und Gleichstrom; 10. Fortsetzung, Mehrphasenstrom. H. D.



PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 3. August 1897:

Hurter, Apparat zur Herstellung von Kaliumchlorat. Nr. 587437.

Strong, Ofen. Nr. 487343.

Burton, elektrolytischer Erhitzer. Nr. 587568.

Alexander, Herstellung elektrischer Metallüberzüge. Verlängerungspatent. Nr. 11624.

Am 10. August 1897:

Roberts, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Metallcarbiden. Nr. 588012.

Pond, Verfahren und Apparat zur elektrochemischen Behandlung von Faserstoffen. Nr. 588084 und 588085.

Bossard, Metallfällapparat. Nr. 587782.

Hulin, Behandlung von Legierungen zur Herstellung von Elektroden. Nr. 587829.

Boucher, Apparat zur Elektrolyse. Nr. 587696.

Brown, Apparat zur Entdeckung elektrolytischer Wirkungen unterirdischer Leitungen und Feststellung von Stromverlusten. Nr. 587698.

Thum, elektrolytischer Apparat. Nr. 588035.

Van der Sleen und Schneller, Apparat zur chemischen Veränderung von Gasen. Nr. 587770.

Mohr, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 588076.

Hulin, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Metallsuperoxyden und Ätzalkalien. Nr. 587830.

Am 17. August 1897:

Sherrin, Akkumulatorenbatterie. Nr. 588189.

Reagan, Verwendung von Sonnenhitze für Thermoelemente. Nr. 588177.

de Chalmot, Ofen. Nr. 588267.

Balbach, elektrolytischer Apparat. Nr. 588524.

Kellner, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. Nr. 588276.

Rhodes, Scheidung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 588476.

Westmann, Scheidung von Edelmetallen aus Erzen. Nr. 588204.

Am 24. August 1897:

Kenevel, Vorrichtung zur Fabrikation von Carbiden. Nr. 588866.

Mills, elektrische Batterie. Nr. 588591 und 588592.

Hammacher, wirksame Masse für Akkumulatorelektroden. Nr. 588905.

Salom, Bleiglätte oder Mennige aus Bleierzen. Nr. 588883.

Am 31. August 1897:

Placet, Auskleidung für Tiegel und Öfen. Nr. 589221.

Elmore, Apparat zur elektrolytischen Raffination von Metallen. Nr. 589251 und 589252.

Still, Akkumulator. Nr. 589042.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 2. September 1897:

Bertolus, elektrisches Schmelzverfahren. B. 20223 vom 26. 1. 97. — Kl. 40.

Joyce und Deuther, Ofen. J. 4214 vom 25. 1. 97. — Kl. 40.

Preschlin, Vorrichtung zum elektrolytischen Überziehen von Draht- und Metallstreifen. P. 8845 vom 15. 4. 97. — Kl. 48.

Am 6. September 1897:

H. & W. Pataky, Gewinnung von Erdalkalihydrooxyden. P. 8666 vom 23. 1. 97. — Kl. 12.

Krüger, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung biegsamer, elastischer Körper auf elektrolytischem Wege. K. 14517 vom 19. 9. 96. — Kl. 48.

George Bell & Sohn, Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. B. 19792 vom 23. 10. 96. — Kl. 75.

Am 16. September 1897:

Elmore, Apparat zur Herstellung von Röhren durch elektrolytische Metallniederschläge. E. 5434 vom 1. 7. 97. — Kl. 48.

Am 20. September 1897:

Beringer, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Carbiden mittels freien Stickstoffes. B. 20334 vom 17. 2. 97. — Kl. 12.



Patenterteilungen.

Am 6. September 1897:

Aschermann, Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen durch elektrische Erhitzung. Nr. 94405 vom 24. 11. 96. — Kl. 40.

Am 13. September 1897:

J. Apitz, Verarbeitung zinn-, antimon- und arsenhaltiger Erze. Nr. 94506 vom 5. 7. 96. — Kl. 40.

Liebmann, Berylliumlegierungen. Nr. 94507 vom 22. 9. 96. — Kl. 40.

Chavarria Contarda, elektrischer Schachtofen zur Metallgewinnung. Nr. 94508 vom 7. 2. 97. — Kl. 40.

de Mayol de Lupe, Gewinnung von reinem Kupfer. Nr. 94509 vom 2. 3. 97. — Kl. 40.

Patin, elektrischer Ofen. Nr. 94641 vom 12. 9. 96. — Kl. 40.

Majert, Akkumulatorelektroden. Nr. 94654 vom 28. 11. 96. — Kl. 49.

Am 20. September 1897:

Kellner, Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen auf elektrochemischem Wege. Nr. 94736 vom 11. 2. 96. — Kl. 12.

Strömberg, Vorrichtung zum Laden von Akkumulatorenbatterien. Nr. 94668 vom 5. 6. 96. — Kl. 21.

Behrend, Vorrichtung zum Laden von Akkumulatorenbatterien mit einem über die zwei Hälften der Batterie verzweigten Wechselstrome. Nr. 94671 vom 8. 11. 96. — Kl. 21.

Krayn und König, Trockenelement. Nr. 94673 vom 12. 2. 97. — Kl. 21.

Feit, Gewinnung von gold- und silberreichem Blei aus ärmerem Blei. Nr. 94740 vom 23. 3. 97. — Kl. 40.

von der Linde, Einbinden von fein verteiltem Zinnoxyd. Nr. 94741 vom 29. 4. 97. — Kl. 40.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 7. August 1897:

Chemische Fabrik Elektron, Behandlung von Chlorkalk zur Verhinderung von Verlusten an wirksamem Chlor. Nr. 19222 von 1896.

Am 14. August 1897:

Billaudot, Phosphor. Nr. 15977 von 1896.

Heurtey und Germain, Element. Nr. 16597 von 1896.

Conder und Michelot, Akkumulator. Nr. 18981 von 1896.

Chemische Fabrik auf Aktien vormals E. Schering, Vinyldiacetonalkamine. Nr. 20697 von 1896.

Aluminium-Industrie-A.-G., elektrolytischer Apparat. Nr. 21027 von 1896.

Rhodin, Elektrolysierapparat. Nr. 21509 von 1896.

Leger, Bomel und Société Bisson, Berges & Cie., negative Elektrode für Zinkakkumulatoren. Nr. 15013 von 1897.

Am 21. August 1897:

Lewis und Cripps, Cyanide. Nr. 10883 von 1896.

Leitner, Akkumulatoren. Nr. 24472, 24473, 24475 von 1897.

Cowles, Öfen. Nr. 12936 von 1897.

Clare, Hatch und Taylor, Akkumulatoren. Nr. 15510 von 1897.

Jebsen, Herstellung von Torfkohle mittels des elektrischen Stromes. Nr. 15513 von 1897.

Am 28. August 1897:

Thomas, Ausscheidung von Arsen aus metallischem Kupfer. Nr. 17941 von 1896.

Süssmann Electric Miners Lamp Co und Rosenthal, wirksame Masse für Akkumulatoren. Nr. 21749 von 1896.

Jeanty, Akkumulator. Nr. 12827 von 1897.

Pullen, Element. Nr. 16069 von 1897.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Linnéstrasse Kat.-Nr. 19 L., richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 601. Lohmann, Friedrich, Elektrochemiker, Essen a. R., Heinickestrasse 61.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Oktober einschliesslich) zu erheben.

Nr. 538. Laboratorium für angewandte Chemie, Leipzig, Brüderstrasse 34.

„ 539. Kerp, Dr. Wilhelm, Privatdozent, Göttingen, Maschmühlenweg 1.

Adressenänderungen.

Nr. 476. Jarka, jetzt: K. k. Adjunkt, Brünn.

„ 547. Wannschaff, jetzt: Leer, Ostfriesland, Victoriahotel.

„ 529. Schneider, jetzt: Chemiker der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Auenschulstr. 18.

„ 459. Loeb, jetzt: Bonn, Göbenstrasse 4.

„ 581. Böttger, jetzt: Leipzig-R., Friedrich-Auguststrasse 9, part.

Ausgeschieden.

Nr. 464. Locher. Nr. 145. Weber. Nr. 126. Veith.
Nr. 241. Häuptli. Nr. 325. Cohn. Nr. 334. Weber.
Nr. 363. Traphagan.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 8. 20. Oktober 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER DEN ELEKTRISCHEN WIDERSTAND DER METALLE.

Von *C. Liebenow.*



Ist l die Länge eines linearen Leiters, q sein Querschnitt, π die Potentialdifferenz an seinen Enden und i die Stromstärke, so lautet bekanntlich das Ohm'sche Gesetz:

$$\pi = c \frac{l}{q} i.$$

Den Ausdruck $c \frac{l}{q}$ nennt man den „Widerstand" des Leiters und den Koeffizienten c den „spezifischen Widerstand" desselben.

Die Bezeichnung „Widerstand" hat wohl gelegentlich zu der Meinung geführt, als finde zwischen den in Bewegung befindlichen elektrischen Teilchen und den mehr oder weniger ruhenden Teilchen des Leiters selbst eine Art Reibung statt.

Für „elektrolytische" Leiter ist diese Vorstellung dahin präzisiert worden, dass nicht die Elektricität selbst es sei, welche sich an der Materie reibe; dieselbe sei vielmehr mit einem Teil der Materie zeitweise fest verbunden, und diese mit Elektricität beladene Materie fände bei ihrer Bewegung zwischen den übrigen materiellen Teilchen an diesen einen Widerstand, durch welchen die Geschwindigkeit des Überganges der Elektricität zwischen Punkten verschiedenen Potentials bestimmt werde.

Auf „metallisch" leitende Körper, bei welchen eine der übergehenden Elektricitätsmenge entsprechende „Wanderung" kleinster Teilchen des Körpers selbst nicht stattfindet, lässt sich diese Vorstellung nur schwer übertragen.

In dem Folgenden beabsichtige ich nun nachzuweisen, dass die an festen Metallen stattfindenden Erscheinungen so vor sich gehen, als ob thermoelektromotorische Gegenkräfte die schnelle Verschiebung der Elektricität in diesen Leitern verhindern. Hierdurch gewinnt zwar der Vorgang der „metallischen" Leitung an sich in keiner Weise an Anschaulichkeit; auch werde ich die Frage, **wie** die Metalle die Elektricität zu leiten im stande sind, überhaupt nicht berühren. Bemisst man aber den Wert einer Hypothese nicht danach, ob sie zwischen Vorgängen, die für unsere Sinne unzugänglich sind, und solchen, von denen wir gewohnheitsmässig eine direkte Vorstellung zu besitzen glauben, eine Analogie herzustellen sucht; schätzt man sie vielmehr nur nach dem, was sie leistet, d. h. in welchem Masse sie zerstreut liegende Erfahrungen in einfacher Weise zu beschreiben gestattet, so wird man die entwickelten Ansichten einstweilen nicht wohl übergehen können. Denn ich werde zeigen, dass diese Hypothese nicht nur die sogenannten

umkehrbaren thermischen Wirkungen elektrischer Ströme in metallischen Leitern, denen sie entnommen ist, sondern auch die nicht umkehrbaren zu verfolgen gestattet und ebenso über die eigentümliche, starke Vermehrung des Widerstandes, welche so häufig beim Vermischen zweier Metalle beobachtet wird, zahlenmässig Rechenschaft giebt.

Die aufgestellte Hauptgleichung für die Legierungen stellt den Widerstand eines aus zwei Metallen bestehenden festen Gemisches nebst dessen Temperaturkoeffizienten allgemein dar. Gleichzeitig ergiebt sich ein, wie mir scheint, völlig einwandfreies Kriterium, ob man es bei einer solchen Metallkomposition mit einer physikalischen Mischung (Legierung) oder etwa mit einer chemischen Verbindung der Komponenten zu thun hat.

I. Bemerkung.

In dem Nachfolgenden wird vorausgesetzt, dass die kleinsten Teile eines festen Metalles selbständige Körperchen von sehr kleinen Dimensionen, nämlich die „Moleküle" des Metalles seien. Von den Molekülen wird angenommen, dass sie im allgemeinen aus noch kleineren Körperchen, den „Atomen", welche eine weitere Teilung überhaupt nicht mehr gestatten, zusammengesetzt sind.

Man denke sich nun aus dem Gemisch zweier Metalle, in welchem keinerlei Veränderung der Moleküle stattgefunden haben möge, einen unendlich dünnen Cylinder herausgeschnitten. Der Radius dieses Cylinders sei so klein, dass die Dimensionen eines Moleküls dagegen noch sehr gross erscheinen. Ein solcher Faden besteht abwechselnd aus molekularen Teilen der beiden Metalle und gleicht so einer Thermosäule, die aus zwei Metallen in wechselnder Reihenfolge aufgebaut ist. Schaltet man denselben in den Stromkreis irgend einer Elektricitätsquelle ein, so kann — falls der Faden überhaupt Elektricität zu leiten im stande ist — an denjenigen Stellen, in denen sich die Teilchen der beiden Metalle berühren, die bekannte Peltier-Erscheinung auftreten. Da hier jedoch die Länge der einzelnen Thermoelemente ausserordentlich klein ist, so fragt es sich, ob die Summe der entstehenden thermoelektromotorischen Kräfte überhaupt einen endlichen Betrag erreichen kann. Es ist daher, ehe sich über die in einer solchen Säule etwa auftretenden elektromotorischen Kräfte etwas aussagen lässt, nötig, das Verhalten einer Thermosäule aus Elementen von unendlich kleiner Länge eingehender zu untersuchen.

II. Thermosäule aus Elementen von unendlich kleiner Länge.

1. Der scheinbare Widerstand.

Voraussetzung a: Alle Elemente sind von gleicher Länge.

Aus einem Metalle (α) sei eine sehr grosse Anzahl sehr dünner ebener Plättchen gebildet. Die Dicke der Plättchen sei dl_α, ihr Querschnitt q. Die gleiche Anzahl Plättchen sei ferner aus einem zweiten Metalle (β) hergestellt. Die Dicke dieser Plättchen sei dl_β, während ihr Querschnitt ebenfalls q sei. Aus diesen Plättchen sei eine Säule in der Weise aufgebaut, dass stets ein Plättchen des einen Metalles auf ein Plättchen des anderen folge. Schliesslich werde die Säule in ihrer Längsrichtung son stark zusammengepresst, dass überall eine innige Berührung zwischen den aufeinander lagernden Oberflächen der Plättchen stattfinde.

Um jeden Wärmeaustausch zwischen der Säule und der Umgebung abzuschneiden, werde die ganze Säule mit einer für Wärme undurchlässigen Hülle überzogen. Mit Hilfe einer äusseren elektromotorischen Kraft und entsprechender regulierbarer Widerstände werde schliesslich ein elektrischer Strom von der konstanten Intensität i durch dieselbe hindurchgeschickt.

Für die folgende Betrachtung wird von einem Widerstand der Plättchen an sich nach Art der Reibung überall abgesehen werden.

Ist die Länge der ganzen Säule gleich Eins, so ist, wenn

1) . . . . $\Sigma dl_\alpha = n$

gesetz wird:

2) . . . . $\Sigma dl_\beta = 1 - n$

Die Gesamtzahl aller Plattenpaare (Elemente) sei m; es ist also m eine sehr grosse Zahl.

Der Strom i, welcher die Plättchen senkrecht zu ihren Berührungsflächen durchfliesst, möge die bekannte Peltier-Erscheinung in ihnen hervorrufen, d. h. er möge bewirken, dass etwa an allen ungeraden Berührungsflächen (Übergang von α zu β) in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_1 entwickelt werde, während gleichzeitig an allen geraden Berührungsflächen (Übergang von β zu α) die Wärmemenge w_2 verschwinde.

Von dieser Wärmemenge setze ich voraus, dass sie überall nur in einerlei Weise von der Temperatur abhänge, d. h. dass bei einer bestimmten Temperatur die bei gleicher Stromstärke je nach

der Richtung des Stromes erzeugte oder absorbierte Wärmemenge stets dieselbe sei. Man kann dann setzen

3) . . . . $w = i\psi(T)$.

Ich setze ferner voraus, dass die Funktion $\psi(T)$ sich überall stetig mit der absoluten Temperatur T ändere, und dass die Temperaturdifferenz zwischen den Endflächen des einzelnen Plättchens stets nur sehr klein bleibe; dann ist auch $\psi(T_1) - \psi(T_2)$ sehr klein und man kann zunächst ohne merklichen Fehler setzen

$$w_1 - w_2 = 0.$$

Ich betrachte nun ein einzelnes Plattenpaar (Element).

In Fig. 73 stelle das Rechteck $ACGE$ einen Längenschnitt desselben dar. BF ist die Projektion der Berührungsfläche des Plättchens α mit dem Plättchen β. In BF finde Wärmeentwickelung, in AE und CG Wärmeabsorption statt. Denkt man sich durch die Mitte der Plättchen parallel zu den Berührungsflächen Ebenen (bf, cg, dh) gelegt, so stellen dieselben Ebenen dar, in welchen sich die Temperatur nicht ändert, so lange $w_1 = w_2$, d. h. so lange die in den Berührungsflächen entwickelten Wärmemengen gleich den absorbierten sind. Ferner sind die Abschnitte $abfe$, $bcgf$ und $cdgh$ Abschnitte von gleicher Wärmekapacität. Ist $\varkappa'$ die spezifische Wärme des Metalles α und $\varkappa''$ diejenige des Metalles β, sind ferner s' und s'' die spezifischen Gewichte dieser Metalle, so ist die Wärmemenge, welche nötig ist, die Temperatur des Plättchens α um 1° C zu erhöhen

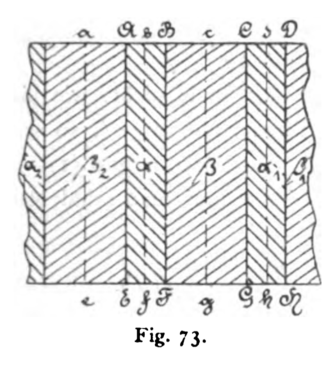


Fig. 73.

4) . . . . $k' = s'\varkappa' q\, dl_\alpha$.

Ebenso ergiebt sich für das Plättchen β

5) . . . . $k'' = s''\varkappa'' q\, dl_\beta$.

Um die Temperatur eines Plattenpaares um 1° C zu erhöhen bedarf es also einer Wärmemenge

6) $k = k' + k'' = q(s'\varkappa' dl_\alpha + s''\varkappa'' dl_\beta)$.

Wären daher die Ebenen bf und cg für die Wärme undurchlässig, so würde die in der kleinen Zeit dt in BF entwickelte Wärme dw hinreichen, um die Temperatur der beiden sich an die Fläche BF anschliessenden Halbplättchen $bBfF$ und $BcgF$ um $dT = 2\frac{dw}{k}$ zu erhöhen. Um den gleichen Betrag würde beim Stromdurchgang die Temperatur der von den Flächen ae und bf, sowie von cg und dh eingeschlossenen Abschnitte durch Wärmeabsorption in derselben Zeit dt sinken.

Sind dagegen in bf und cg keine für Wärme undurchdringliche Scheidewände vorhanden, so bleibt hier die Temperatur konstant. Nimmt man nun an, die Temperaturverteilung in den Plättchen sei von Beginn des Stromes ab eine lineare Funktion von dl_α resp. dl_β*), so würde die Hälfte der eben genannten Wärmemenge nötig sein, damit die Temperatur an der Berührungsfläche BF um dT erhöht werde.

Bezeichnet man endlich diejenige Wärmemenge, welche durch Wärmeleitung in der kleinen Zeit dt aus der sich erwärmenden Hälfte in die sich abkühlende übergeht, mit dw', so ist die in der Zeit dt in BF durch den Strom bewirkte Vermehrung der Temperatur

7) . . . $dT = \frac{4}{k}(dw - dw')$.

Um denselben Betrag sinkt die Temperatur in der gleichen Zeit dt in AE und CG.

Ist endlich τ die Temperaturdifferenz, welche zur Zeit t zwischen der warmen und kalten Berührungsfläche stattfindet, so ist, wenn $d\tau$ die Vermehrung dieser Differenz in der kleinen Zeit dt bezeichnet,

8) . . . . $d\tau = 2\,dT$,

mithin nach Gleichung 7)

9) . . . $d\tau = \frac{8}{k}(dw - dw')$.

Nun ist aber

10) . $dw = w\,dt$.

11) . $dw' = \tau\left(\frac{q}{dl_\alpha}a + \frac{q}{dl_\beta}b\right)dt$,

wenn a und b die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Metalle α und β für die Wärme (bezogen auf die Sekunde als Zeiteinheit) bedeuten, so dass man schreiben kann

12) $d\tau = \frac{8}{k}\left[w - \tau\left(\frac{a}{dl_\alpha} + \frac{b}{dl_\beta}\right)q\right]dt$.

*) Thatsächlich wächst die Temperatur an den Berührungsflächen selbst (resp. sinkt daselbst) noch schneller, als nach der obigen Annahme, so dass der stationäre Zustand noch früher eintritt, als dies nach der obigen Annahme ohnedies schon der Fall ist.

Setzt man der Kürze halber

13) . . . . $\frac{8}{k} w = \nu$

und

14) . . . $\frac{q}{w}\left(\frac{a}{dl^{\alpha}} + \frac{b}{dl^{\beta}}\right) = \mu.$

so ist

15) . . . $d\tau = \nu(1 - \mu\tau)dt.$

Hieraus ergiebt sich durch Integration unter Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $\tau = 0$ wird:

16) . . . $\tau = \frac{1}{\mu}(1 - e^{-\mu\nu t}).$

Da nun $dl_{\alpha} = \frac{n}{m}$

und $dl_{\beta} = \frac{1 - n}{m}$

ist, so erhält man, wenn man

17) . . $\frac{a(1 - n) + bn}{n(1 - n)} = \varrho$

und

18) . $\frac{8}{s'\varkappa' n + s''\varkappa''(1 - n)} = \sigma$

setzt

19) . $\tau = \frac{w}{m\varrho q}(1 - e^{-\sigma\varrho m^2 t})$

Nun ist ferner erfahrungsmässig die elektromotorische Kraft π des einzelnen Thermoelements gleich der Temperaturdifferenz τ an den Endflächen multipliziert mit einem gewissen Faktor, welcher ausser von den gewählten Einheiten sowohl von der Natur der sich berührenden Metalle als auch von der mittleren Temperatur der beiden Lötstellen abhängt. Bezeichnen wir denselben mit $\varphi(T)$, so ist

20) . . . . $\pi = \varphi(T)\tau,$

21) . $\pi = \varphi(T)\frac{w}{m\varrho q}(1 - e^{-\sigma\varrho m^2 t}).$

Da in der ganzen Säule m Elemente hinter einander geschaltet sind, so hat man, um die durch den Strom i in der ganzen Säule hervorgerufene Gegenkraft zu berechnen den, obigen Ausdruck mit m zu multiplizieren; also

22) $\Pi = m\pi = \varphi(T)\frac{w}{\varrho q}(1 - e^{-\sigma\varrho m^2 t}).$

Hierin ist m eine sehr grosse Zahl, während σ und ϱ im allgemeinen von gewöhnlicher (endlicher) Grössenordnung sind. Mithin verschwindet das Glied $e^{-\sigma\varrho m^2 t}$ bereits für sehr kleine Werte von t, und man erhält für endliche t:

23) . . . . $\Pi = \frac{w}{\varrho q}\varphi(T).$

Da ferner

$w = i\psi(T)$, s. Gl. 3)

so ist

24) . . . $\Pi = \frac{i}{\varrho q}\psi(T)\varphi(T);$

oder wenn

$\psi(T)\varphi(T) = f(T),$

25) . . . $\Pi = \frac{i}{\varrho q}f(T).$

Setzt man ferner

26) . . . . $\frac{f(T)}{\varrho q} = r,$

so ist hiernach

27) . . . . $\Pi = ri.$

Nennt man r den „scheinbaren Widerstand" der Säule, so erhält man für diesen Widerstand nach Einsetzung des Wertes von ϱ nach Gleichung 17

28) . $r = \frac{n(1 - n)}{a(1 - n) + bn} \cdot \frac{f(T)}{q}.$

Ist endlich die Länge der Säule nicht, wie bisher angenommen gleich Eins, sondern $= l$, so sind in dem Vorigen überall die Ausdrücke n und $(1 - n)$ resp. m mit l zu multiplizieren und man erhält statt der vorigen Gleichung

29) . $r = \frac{n(1 - n)}{a(1 - n) + bn} \cdot \frac{l}{q}f(T).$

Da die Dicke der Plättchen in dieser Gleichung überhaupt nicht vorkommt, so ist dieselbe für den scheinbaren Widerstand gleichgültig, so lange nur diese Dicke so klein bleibt, dass selbst bei hohen Stromdichten merkbare (d. h. endliche) Temperaturdifferenzen zwischen ihren Endflächen nicht auftreten, und so lange alle Elemente von gleicher Länge sind. Ob die letztere Bedingung, welche für die Untersuchung vorausgesetzt wurde, für die Gültigkeit der Gleichung überall notwendig ist, wird zunächst noch zu untersuchen sein.

Voraussetzung b: Die Elemente sind von ungleicher Länge.

Die Dicke der Plättchen, welche aus dem Metalle α hergestellt sind, sei ungleich und zwar der Reihe nach gleich λ'_{α}, λ''_{α}, λ'''_{α} u. s. w. und ebenso sei die Dicke der Plättchen aus dem Metalle β: λ'_{β}, λ''_{β}, λ'''_{β} u. s. w. Die Dicke aller Plättchen sei sehr klein; ferner sei wie früher

$\Sigma\lambda_{\alpha} = n$ und

$\Sigma\lambda_{\beta} = 1 - n.$

Ein die Säule durchfliessender Strom von der Intensität i erzeuge an den geraden Übergangsstellen in der Zeiteinheit die Wärmemengen w_2,

w_4, w_6 u. s. w., während an den ungeraden die Wärmemengen w_1, w_3, w_5 u. s. w. verschwinden mögen. Nachdem die Temperaturverteilung in der Säule stationär geworden, seien die Temperaturen in den Berührungsflächen der Reihe nach T_1, T_2, $T_3 \ldots$

Für die in der Zeiteinheit entwickelten resp. gebundenen Wärmemengen gilt dann ohne Rücksicht auf das Vorzeichen die Beziehung

$$30) \quad \frac{w_1}{\psi(T_1)} = \frac{w_2}{\psi(T_2)} = \frac{w_3}{\psi(T_3)} = \frac{w_4}{\psi(T_4)} = \text{etc.}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Temperaturen in den Berührungsflächen von der mittleren Temperatur der ganzen Säule nur sehr wenig verschieden seien, kann man setzen:

$$w_1 = w_2 = w_3 = w_4 \ldots = w.$$

Wird nun an irgend einer Berührungsfläche in der Zeiteinheit die Wärmemenge w erzeugt, während gleichzeitig in den beiden benachbarten Berührungsflächen je eine Wärmemenge w verschwindet, und fliesst durch das Plättchen α in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_α, durch das Plättchen β die Wärmemenge w_β von der warmen zur kalten Berührungsfläche, so ist, wenn der Zustand stationär sein soll,

$$31) \qquad w_\alpha + w_\beta = w.$$

Es bedarf daher diejenige sich abkühlende Berührungsfläche, welche durch das Plättchen α in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_α durch Leitung empfängt, noch eines Wärmezuschusses von der anderen Seite von der Grösse

$$w - w_\alpha$$

damit sich die Temperatur in ihr nicht ändere, da die Wärmemenge w in ihr in der Zeiteinheit verschwindet.

Da nun $w - w_\alpha = w_\beta$, so fliesst ihr, sobald der Zustand stationär geworden ist, von der anderen Seite in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_β zu. Auf diese Weise weiterschliessend erkennt man sofort, dass — sobald der Zustand stationär geworden ist — in allen Plättchen α in der Zeiteinheit durch einen beliebigen Querschnitt derselben die Wärmemenge w_α hindurchfliesst, während gleichzeitig eine Wärmemenge w_β jeden Querschnitt eines beliebigen Plättchens β in entgegengesetzter Richtung passiert. Hieraus folgt, dass nach Eintritt des stationären Zustandes das Temperaturgefälle in allen Plättchen α

$$32) \quad \ldots \quad \frac{dT}{d\lambda_\alpha} = \text{Const.}_\alpha$$

und in allen Plättchen β:

$$33) \quad \ldots \quad \frac{dT}{d\lambda_\beta} = -\text{Const.}_\beta \text{ ist.}$$

Hiernach kann man von einem Endpunkte der Säule beginnend die Temperaturen an sämtlichen Berührungsflächen berechnen. Ist nämlich T_1 die Temperatur an einem Ende der Säule, sind ferner λ_1, λ_2, λ_3 u. s. w. der Reihe nach die Dicken der Plättchen, besteht endlich das erste Plättchen aus dem Metalle α, so ist die Temperatur der nächsten Berührungsfläche

$$34) \quad \ldots \quad T_2 = T_1 + \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha};$$

ferner ist die Temperatur der folgenden Berührungsflächen:

$$T_3 = T_2 - \lambda_2 \frac{dT}{d\lambda_\beta};$$

$$T_4 = T_3 + \lambda_3 \frac{dT}{d\lambda_\alpha};$$

$$T_5 = T_4 - \lambda_4 \frac{dT}{d\lambda_\beta}; \quad \text{u. s. w.}$$

Nun ist die elektromotorische Kraft des ersten Elements

$$35) \quad \ldots \quad \pi_1 = c_1 \left(T_2 - \frac{T_1 + T_3}{2} \right);$$

diejenige des zweiten Elements

$$\pi_2 = c_1 \left(T_4 - \frac{T_3 + T_5}{2} \right); \quad \text{u. s. w.}$$

Es wird also

$$36) \quad \Pi = \Sigma \pi = c_1 \left(-\frac{T}{2} + T_2 - T_3 + T_4 - T_5 \ldots - \frac{T_{2m+1}}{2} \right).$$

$$37) \quad \Pi = c_1 \Big[-\frac{T_1}{2} + \\ + T_1 + \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} - \\ - T_1 - \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} + \lambda_2 \frac{dT}{d\lambda_\beta} \\ \vdots \\ + \frac{1}{2} \Big(-T_1 - \lambda_1 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} + \lambda_2 \frac{dT}{d\lambda_\beta} - \lambda_3 \frac{dT}{d\lambda_\alpha} \cdot \\ \ldots + \lambda_{2m} \frac{dT}{d\lambda_\beta} \Big) \Big].$$

$$38) \quad \Pi = \frac{c_1}{2} \Big[(\lambda_1 + \lambda_3 + \lambda_5 + \lambda_7 \cdots \lambda_{2m-1}) \frac{dT}{d\lambda_\alpha} + \\ + (\lambda_2 + \lambda_4 + \lambda_6 \cdots \lambda_{2m}) \frac{dT}{d\lambda_\beta} \Big].$$

$$39) \quad \Pi = \frac{c_1}{2} \left[n \frac{dT}{d\lambda_\alpha} + (1 - n) \frac{dT}{d\lambda_\beta} \right].$$



Die letzte Gleichung zeigt, dass sowohl die Reihenfolge als auch die Dicke der einzelnen Plättchen gleichgültig ist, so lange nur die in den einzelnen Berührungsflächen in der Zeiteinheit entwickelten resp. gebundenen Wärmemengen stets sehr nahe dieselben bleiben; mit anderen Worten: so lange die in den einzelnen Punkten der Säule auftretenden Temperaturen von der mittleren Temperatur derselben nur wenig abweichen.

Dies ist der Fall, sobald nur alle Plättchen hinreichend dünn gewählt sind. Unter diesen Umständen dürfen wir die oben für den scheinbaren Widerstand entwickelte Gleichung 29) auch für eine Thermosäule aus ungleich dicken Plättchen anwenden.

Es ist also

40) . $$r = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} \cdot \frac{l}{q} f(T)$$

und

41) . $$\Pi = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} \cdot \frac{l}{q} i f(T).$$

Letztere Gleichung hat die Form des Ohmschen Gesetzes.

2. Beziehung zwischen den Funktionen $\psi(T)$ und $\varphi(T)$.

Die Funktionen $\psi(T)$ und $\varphi(T)$ sind nicht unabhängig von einander, wie sich leicht zeigen lässt.

Wir haben bisher die kleine Differenz $w_1 - w_2$ vernachlässigt. Setzen wir

$$w_1 = w + dw$$
$$w_2 = w - dw,$$

so ist

42) . . . $$w_1 - w_2 = 2dw,$$

dw findet man durch Differentiation der Gleichung 3):

$$w = i\psi(T).$$

Bei konstantem i ergiebt sich

43) . . . $$dw = i\psi'(T)dT.$$

Nun ist ferner nach Gleichung 20):

$$\pi = \varphi(T)\tau;$$

und da $\tau = 2dT$

44) . . . . $$dT = \frac{\pi}{2\varphi(T)}.$$

Mithin ist

45) . . $$w_1 - w_2 = \pi i \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)}.$$

$w_1 - w_2$ ist die in einem Element frei werdende Wärme. Multipliziert man dieselbe mit m, so erhält man die in der ganzen Säule in der Zeiteinheit frei werdende Wärmemenge W.

46) . . . $$W = \Pi i \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)};$$

oder wenn W_t die in der Zeit t freiwerdende Wärme bezeichnet

47) . . . $$W_t = \Pi i t \frac{\psi'(T)}{\varphi(T)}.$$

Da nun erfahrungsmässig (seit Joule) diejenige Wärmemenge, welche durch einen elektrischen Strom erzeugt wird, unabhängig von der Temperatur ist und allein von $\Pi i t$ abhängt, wenn derselbe keine sonstige Arbeit leistet, so ist $\frac{\psi'(T)}{\varphi(T)}$ eine Konstante.

Drückt man W_t in Grammkalorien, Π in Volt, i in Ampère und t in Sekunden aus, so ist

48) . . . $$\frac{\psi'(T)}{\varphi(T)} = 0{,}24,$$

49) . . . $$\varphi(T) = \frac{\psi' T}{0{,}24};$$

d. h. die Temperaturfunktion, welche die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der mittleren Temperatur der Lötstellen (sehr kleine Temperaturdifferenzen vorausgesetzt) ausdrückt, ist proportional dem Differentialquotienten derjenigen Funktion, welche die Abhängigkeit der in der Zeiteinheit durch den Strom Eins in einer der Lötstellen entwickelten oder absorbierten Wärmemenge von der Temperatur ausdrückt.

III. Legierungen.

A. Theoretische Betrachtungen.

1. Klassifizierung der metallischen Leiter.

Sind die Metalle aus Molekülen und diese wieder aus Atomen zusammengesetzt, so lässt sich eine grosse Mannigfaltigkeit von Kompositionen derselben denken, und es wird für das Folgende nützlich sein, die möglichen Kombinationen kurz zu betrachten, welche entstehen können, wenn höchstens zwei Arten von Atomen und ebenso höchstens zwei Arten von Molekülen in einer solchen Komposition vorhanden sind. Es ergeben sich dann nicht weniger als sechs verschiedene Gruppen.

Die erste Gruppe bilden naturgemäss die reinen Metalle. Sie sind dadurch charakterisiert, dass alle Moleküle untereinander und ebenso die Atome, welche das einzelne Molekül bilden, einander gleich sind.

Zur zweiten Gruppe gehören die einfachen Legierungen. Hier sind die Moleküle zweier Metalle gemischt. Während also die Moleküle ungleich sind, wird das einzelne Molekül nur von Atomen derselben Art gebildet.

Treten dagegen die Atome zweier Metalle zu neuen Molekülen zusammen und sind alle so gebildeten Moleküle einander gleich, so haben wir es mit einer reinen Metallverbindung zu thun (3. Gruppe).

Ist von zwei Metallen, welche beim Zusammenschmelzen eine Verbindung eingegangen sind, das eine im Überschuss vorhanden, so resultiert eine Legierung zwischen einer Metallverbindung und einem reinen Metall (4. Gruppe).

Können sich die Atome zweier Metalle in doppelter Weise mit einander zu Molekülen verbinden und sind beide Molekülarten mit einander gemischt, so erhält man eine Legierung aus zwei Metallverbindungen (5. Gruppe).

Endlich lässt sich sechstens der Fall denken, dass dieselben Atome nach Anzahl oder Gruppierung in verschiedener Weise zu Molekülen zusammentreten können. Mischt man dann zwei Arten solcher Moleküle, so entsteht eine Legierung, deren Grundstoff dasselbe metallische Element bildet.

Teilt man nun die vorstehend aufgezählten metallischen Leiter, je nachdem ihre Moleküle einander gleich oder ungleich sind, in zwei Klassen, so gehören zur ersten Klasse ausser den reinen Metallen auch die reinen Metallverbindungen.

Zur zweiten Klasse gehören die vier übrigen Gruppen, die ich speziell als Legierungen bezeichne, selbst wenn sie (Gruppe 6) nur Atome einer einzigen Art enthalten sollten. In diese beiden Klassen lassen sich auch ohne Weiteres alle metallischen Leitungen mit mehr als zwei Arten von Atomen oder Molekülen einreihen.

2. Aufstellung der Hauptgleichung für die Legierungen.

Sind in einem metallischen Leiter zwei Arten von Metallmolekülen völlig mit einander gemischt und ist die Elektricität (im gewöhnlichen Sinne) im stande, das Innere der Moleküle zu durchfliessen, so erscheint es nach dem Obigen ziemlich plausibel, dass thermoelektrische Gegenkräfte überall da auftreten können, wo der elektrische Strom gezwungen ist, von Molekülen des einen Metalles auf Moleküle des andern Metalles überzugehen. Hieraus würde dann wie bei der oben betrachteten Thermokette ein besonderer, scheinbarer Widerstand einer solchen Legierung resultieren, der alle Eigenschaften der gewöhnlichen Widerstände besitzen muss.

Ich setze daher voraus, dass neben dem Widerstand, welchen zwei neben einander liegende Prismen von gleicher Länge aus zwei verschiedenen reinen Metallen dem elektrischen Strom gemeinsam darbieten, wenn derselbe beide gleichzeitig der Länge nach parallel durchfliesst, im allgemeinen noch jener besondere scheinbare Widerstand auftritt, sobald die Moleküle beider Metalle durch Zusammenschmelzen innig gemischt werden und aus dem Ganzen ein einziges Prisma von gleicher Länge wie die vorigen geformt wird.

Von diesem scheinbaren Widerstande nehme ich an, dass er sich zu jenem anderen ursprünglichen Widerstande, welchen man vorläufig als den wirklichen Widerstand betrachten mag, einfach addiere, wie sich derselbe in der Thermosäule zu dem ursprünglichen Widerstand einfach addiert.

Ist daher bei 0° Cels. dieser wirkliche Widerstand A_0, jener scheinbare dagegen B_0 und deren Summe C_0, sind ferner α, β und γ die betreffenden Temperaturkoëffizienten, ist endlich t die Temperatur in Celsiusgraden, so wird:

$$50) \quad C_0(1+\gamma t) = A_0(1+\alpha t) + B_0(1+\beta t).$$

Diese Gleichung soll in dem Folgenden die Hauptgleichung für die Legierungen, A_0 resp. $A_0(1+\alpha t)$ das primäre und B_0 resp. $B_0(1+\beta t)$ das sekundäre Glied derselben heissen.

Von B_0 setze ich voraus, dass es die Form der Gleichung 29 besitze. A_0 berechnet sich in bekannter Weise als reziproker Wert der Summe der Leitungsfähigkeiten der beiden die Legierung bildenden Bestandteile. Für α setze ich vorläufig allgemein den Zahlenwert 0,004, welcher mit dem Temperaturkoeffizienten der meisten reinen Metalle nahezu übereinstimmt. β ergiebt sich aus den Beobachtungen.

3. Allgemeine Folgerungen aus der Hauptgleichung.

Ich werde nun einige allgemeine Folgerungen aus der Hauptgleichung ziehen unter der Voraussetzung, dass das sekundäre Glied derselben nur von dem thermoelektrischen Verhalten der Moleküle, sowie von deren innerer Wärmeleitungsfähigkeit abhängt.

Von dem Temperaturkoeffizienten sehe ich vorläufig ab.

Die Gleichung hat dann die Form:

$$51) \quad . \quad . \quad . \quad C_0 = A_0 + B_0.$$



Sind alle Moleküle gleichartig, so fällt das sekundäre Glied B_0 fort. Ausser für die reinen Metalle gilt dies nach dem vorigen auch für die Metallverbindungen.

Dagegen nimmt das sekundäre Glied bei den Legierungen im allgemeinen einen von Null verschiedenen Wert an und es wird für l und $q = 1$

$$52) \quad . \quad . \quad B_0 = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} f(T_0).$$

Hierin ist a und b die innere Wärmeleitefähigkeit der beiden Arten von Molekülen.

Nach den Regeln der Differentialrechnung ergiebt sich sofort, dass B_0 zu einem Maximum wird, wenn

$$53) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad n = \frac{a - \sqrt{ab}}{a - b}$$

oder übersichtlicher:

$$54) \quad . \quad . \quad . \quad n = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{b}{a}}}.$$

Da a und b stets positive Grössen sind, so ist es auch $\frac{b}{a}$. Lässt man nun $\frac{b}{a}$ das ganze Intervall von 0 bis $+\infty$ durchlaufen, so ergeben sich algebraisch wegen des Wurzelzeichens überall zwei Werte von n, welche B_0 zu einem Maximum machen. Wie man sofort sieht, liegt von diesen der eine (nämlich für die positive Wurzel) innerhalb der Grenzen 0 und $+1$, während der andere (für die negative Wurzel) ausserhalb derselben liegt. Da nun n als Teil eines Ganzen nur Werte zwischen 0 und $+1$ annehmen kann, so ergiebt sich hieraus, dass B_0 stets ein Maximum, aber auch nur ein einziges besitzt.

Mit anderen Worten: Mischt man die Moleküle zweier metallischer Leiter, so nimmt das sekundäre Glied bei wachsenden Mengen der einen bis zu einem Maximum zu, um bei noch grösserem Zusatz wieder abzunehmen.

4. Der Temperaturkoeffizient.

Aus der Hauptgleichung

$$C_0(1+\gamma t) = A_0(1+\alpha t) + B_0(1+\beta t)$$

folgt unmittelbar

$$55) \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = \frac{A_0\alpha + B_0\beta}{C_0}.$$

Erfahrungsgemäss besitzt der Temperaturkoeffizient der reinen Metalle fast überall den relativ hohen Wert von etwa 0,004. Ob β ebenfalls überall nahezu gleichen Wert besitzt, müssen die Beobachtungen zeigen.

B. Beobachtungen von Matthiessen.

1. Allgemeine Beobachtungen. Der Temperaturkoeffizient.

Vor etwa 40 Jahren begann Matthiessen seine klassischen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen, deren Resultate in Poggendorffs Annalen niedergelegt sind.

Matthiessen theilte auf Grund seiner Beobachtungen die Metalle in zwei Klassen, nämlich*):

„Klasse A: Diejenigen Metalle, welche, wenn miteinander legiert, die Elektricität im Verhältnis ihrer relativen Volumina leiten; Klasse B: diejenigen Metalle, welche, wenn mit einem Metalle der Klasse A oder mit einander legiert, die Elektricität nicht in dem Verhältnis ihrer Volumina leiten, sondern stets schlechter.

Zur Klasse A gehören Blei, Zinn, Kadmium und Zink“ etc.

Anfänglich glaubte ich aus dieser Einteilung den Schluss ziehen zu sollen, dass hier ein wesentlicher Unterschied vorliege, welcher dadurch hervorgerufen werde, dass die Metalle der Klasse A im Gegensatz zu den übrigen auch im festen Zustand nur ein einziges Atom im Molekül besässen; allein der ganze Unterschied beruht wahrscheinlich nur darauf, dass die innere Wärmeleitefähigkeit der Moleküle von Blei, Zinn, Kadmium und Zink relativ gross ist, so dass das sekundäre Glied für ihre Legierungen nahezu verschwindet.

Wir ziehen hieraus sofort einen Schluss auf den Temperaturkoeffizienten. Ist nämlich $B_0 = 0$, so wird

$$56) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = \alpha;$$

mit anderen Worten: der Temperaturkoeffizient der Legierungen aus den Metallen, deren Widerstand sich direkt aus den Widerständen der Komponenten berechnen lässt, muss einen ebenso hohen Wert besitzen, wie derjenige der reinen Metalle, ein Resultat, das von Matthiessen und Vogt vollauf bestätigt wird.**)

Für die Legierungen aus den Metallen der Gruppe B, deren Temperaturkoeffizient stets kleiner ist, als derjenige ihrer Bestandteile, stellen Matthiessen und Vogt den Satz auf, dass sich verhält:

$$P_{\text{beob.}} : P_{\text{ber.}} = \lambda_{100\,\text{beob.}} : \lambda_{100\,\text{ber.}}$$

*) Pogg. Ann. 110, S. 191, 1860.

**) Vergl. Pogg. Ann. 122, S. 19, 1864.



Hierin bedeutet $P_{beob.}$ die beobachtete prozentische Abnahme der Leitfähigkeit, wenn die Legierung von 0^0 C. auf 100^0 C. erwärmt wird; $P_{ber.}$ dieselbe prozentische Abnahme für die reinen Metalle (nämlich 29,307); $\lambda_{100\,beob.}$ ist die beobachtete und $\lambda_{100\,ber.}$ die aus den Bestandteilen berechnete Leitfähigkeit bei 100^0 C.

Durch Umformung gelangen Matthiessen und Vogt zu dem weiteren Ausdruck für diese Beziehung:

57) $W_{0\,ber.} - W_{100\,ber.} = W_{0\,beob.} - W_{100\,beob.}$

der direkt mit unserer Hauptgleichung vergleichbar ist, da W den Widerstand bezeichnet. Es ist dann:

$$W_{0\,ber.} = A_0,$$
$$W_{100\,ber.} = A_0\,(1 + 100\alpha),$$
$$W_{0\,beob.} = C_0,$$
$$W_{100\,beob.} = C_0\,(1 + 100\gamma).$$

Wir haben somit als Erfahrungssatz die Gleichung:

$$A_0 - A_0\,(1 + 100\alpha) = C_0 - C_0\,(1 + 100\gamma),$$

oder

$$100\alpha\, A_0 = 100\gamma\, C_0,$$

d. h.

58) . . . . . $\gamma = \frac{A_0\alpha}{C_0}$.

Nun ist nach Gleichung 55):

$$\gamma = \frac{A_0\alpha + B_0\beta}{C_0},$$

ein Ausdruck, der in den vorstehenden übergeht, wenn man

$$\beta = 0$$

setzt.

Dieser Erfahrungssatz ist von besonderem Interesse, da er a priori kaum zu erwarten war.

Für die Bedingung $\beta = 0$ können zwei Ursachen vorliegen, wie aus der Gleichung

$$B_0\,\frac{n\,(1-n)}{a\,(1-n) + bn} f(T)$$

hervorgeht. Ist nämlich $f(T)$ von der Temperatur abhängig, so müssen, um dieselbe zu erfüllen, a und b in derselben Weise von der Temperatur abhängen.

Nun ist die Änderung derjenigen Wärmeleitefähigkeit der Metalle mit der Temperatur, die wir beobachten, stets nur klein. Wenn sich daher die innere Wärmeleitefähigkeit der Moleküle nicht wesentlich in Bezug auf den Temperatureinfluss von der Wärmeleitefähigkeit der Metallmassen unterscheidet, so darf auch $f(T)$ nur wenig von der Temperatur abhängen.

Ist aber $f(T) =$ Const., so ergiebt sich

59) . . . $\psi(T)\psi' T =$ Const.

60) . . . $\psi(T) = CT^{\frac{1}{2}}$.*)

61) . . . $\psi' T = \frac{C}{2} T^{-\frac{1}{2}}$.

62) . . . $f(T) = \frac{C^2}{2 \times 0{,}24} = 2{,}08\, C^2$.

Wir werden im folgenden

63) . . . . $2{,}08\, C^2 = \mu$

setzen.

2. Spezielle Beobachtungen.

Ich werde jetzt die erlangte Kenntnis des Temperaturkoeffizienten dazu benutzen, zwei Beobachtungsreihen Matthiessens auf 0^0 C. zu reduzieren, um sie mit der Hauptgleichung vergleichen zu können. Zur bequemen Umrechnung dient die Gleichung

64) . . . $C_0 = C_t - A_0\alpha t$,

welche unmittelbar aus der Hauptgleichung folgt, wenn man $\beta = 0$ und C_t für $C_0(1 + \gamma t)$ setzt.

Es liegen von Matthiessen drei besonders vollständige Beobachtungsreihen vor, nämlich die Kombinationen von Gold, Silber und Kupfer. Das meiste Zutrauen werden wir von vornherein der Goldsilberreihe schenken, da diese Edelmetalle am leichtesten in grosser Reinheit zu erhalten sind, während das Kupfer meistens geringe Spuren von Oxyd und sonstigen Verunreinigungen enthält, welche dann erfahrungsgemäss grosse Abweichungen von dem Widerstand der reinen Legierung erzeugen.

a) Reihe der Goldsilberlegierungen von Matthiessen.**)

Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Menge des in der Goldsilberlegierung enthaltenen Goldes in Volumenprozenten. Spalte 2 giebt unter $L_{beob.}$ die von Matthiessen und Holzmann gemessene Leitungsfähigkeiten der Legierungen bei der Temperatur t in Celsiusgraden, welche daneben in Spalte 3 verzeichnet ist. Hierbei ist die Leitungsfähigkeit des reinen Silbers bei 0^0 gleich 100 gesetzt. Spalte 4 zeigt unter $L_{ber.}$ die von Matthiessen und Holzmann berechnete mittlere Leitungsfähigkeit des Metallgemisches bei 0^0 C. Hieraus sind durch Multiplikation der Reziproken mit 1,5623 die entsprechenden Widerstände etwa in Ohm erhalten und in Spalte 5 und 6 unter C_t und A_0 eingetragen. Aus diesen sind mit Hilfe der Beziehung

*) Natürlich würde auch $\psi(T) = C\sqrt{T+c}$ obiger Bedingung genügen, doch ist hier jedenfalls $c = 0$ zu setzen.

**) Poggend. Ann. 110, 1860, S. 219.

65) . . . $C_0 = C_t - 0{,}04 A_0 t$

die in Spalte 7 wiedergegebenen Werte gefunden.

Widerstand von Goldsilberlegierungen bei 0° C.

Gold %	L beob.	t	L ber.	C_t	A_0	C_0	C_0 ber.	Diff. × 10^{-4}
98,81	59,09	25,1	73,25	0,02644	0,02132	0,0243	0,0251	— 8
98,23	53,24	25,7	73,41	0,02934	0,02128	0,0271	0,0269	+ 2
97,27	48,86	25,9	73,67	0,03197	0,02121	0,0298	0,0298	0
94,07	38,12	26,4	74,54	0,04097	0,02096	0,0388	0,0391	— 3
88,80	28,58	26,6	75,96	0,05456	0,02057	0,0524	0,0532	— 8
85,61	24,99	21,5	76,83	0,06251	0,02033	0,0608	0,0609	— 1
79,86	20,91	20,2	78,38	0,07471	0,01993	0,0731	0,0732	— 1
66,47	16,20	21,0	82,01	0,09643	0,01905	0,0948	0,0944	+ 4
49,79	14,59	22,2	86,52	0,10707	0,01805	0,1055	0,1044	+11
33,14	16,30	19,9	91,03	0,09584	0,01716	0,0945	0,0955	—10
19,86	20,91	21,2	94,62	0,07471	0,01651	0,0733	0,0739	— 6
14,18	25,29	19,9	96,16	0,06177	0,01625	0,0605	0,0604	+ 1
11,02	29,87	19,5	97,02	0,05230	0,01610	0,0511	0,0518	— 7
5,84	41,19	20,5	98,42	0,03793	0,01587	0,0366	0,0361	+ 5
2,68	56,54	23,8	99,27	0,02763	0,01574	0,0261	0,0254	+ 7
1,74	60,63	23,9	99,58	0,02577	0,01569	0,0243	0,0221	+22
1,14	73,85	22,1	99,68	0,02115	0,01567	0,0198	0,0198	0

$$C_0 \text{ ber.} = \frac{0{,}057611}{3{,}6876 - n} + 2{,}5640 \frac{n(1-n)}{6{,}9231 + n}.$$

b = innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Silbers = 1,14444,

μ = 0,37036.

Zur bequemeren Rechnung ist die Gleichung auf die der Tabelle beigefügte Form gebracht. Spalte 9 endlich giebt die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. Bedenkt man, dass ein Zusatz von nur 1% Gold zum Silber die Leitungsfähigkeit desselben um ca. 20% ändert, und dass Kohle, Phosphor etc. bereits in Spuren als Verunreinigung sehr energisch auf die Leitfähigkeit der Metalle einwirken, so muss die Übereinstimmung eine ausgezeichnete genannt werden.

Dieselbe zeigt noch besonders die Kurve Fig. 74. Es bedeuten hier die Abscissen die % Gold, während die Ordinaten den Widerstand anzeigen. Die aus Matthiessens Beobachtungen abgeleiteten Werte sind als Kreuze (×) eingetragen.

b) Goldkupferlegierungen von Matthiessen.

Weniger gut stimmt die Reihe der Goldkupferlegierungen mit der Rechnung überein. Die entsprechenden Konstanten sind hier:

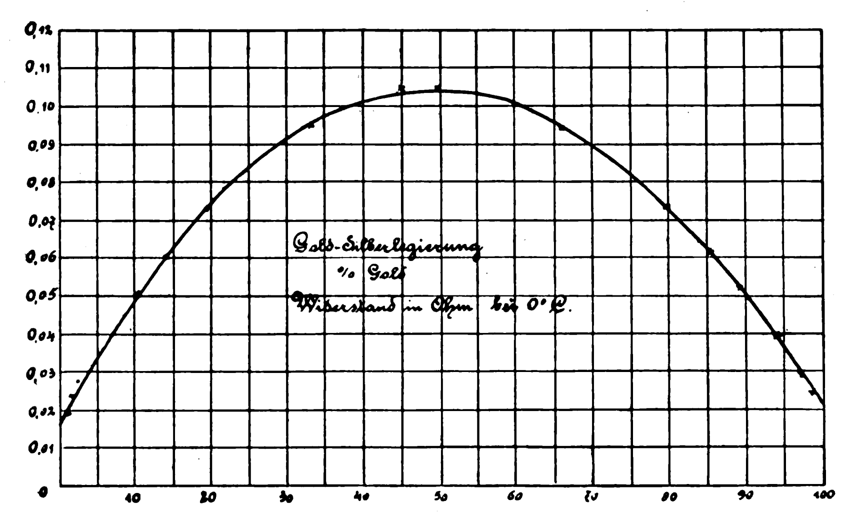


Fig. 74.

Spalte 8 enthält die durch die Hauptgleichung bestimmten Werte, wenn für die betreffenden Konstanten die folgenden Zahlen gesetzt werden:

$$66) \quad C_0 = \frac{1}{\frac{n}{\alpha_1} + \frac{1-n}{\beta_1}} + \frac{n(1-n)\mu}{a(1-n) + bn}$$

α_1 = spez. Widerstand des Goldes = 0,021436

β_1 = „ „ „ Silbers = 0,015623

a = innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Goldes = 1,

α_1 = 0,021436 = spez. Widerstand des Goldes,

β_1 = 0,01677 = spez. Widerstand des Kupfers,

a = 1 = innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Goldes,

b = 0,5 = innere molekulare Wärmeleitfähigkeit des Kupfers,

μ = 0,33585.

Für die Rechnung bequemer:

$$67) \quad C_0 = \frac{0{,}07721}{4{,}605 - n} + 0{,}6717 \frac{n(1-n)}{2-n}$$

Hiernach sind die Ordinaten der Kurve Fig. 75 berechnet; die aus den Beobachtungen Matthiessens abgeleiteten Werte sind wieder als Kreuze (×) eingetragen.

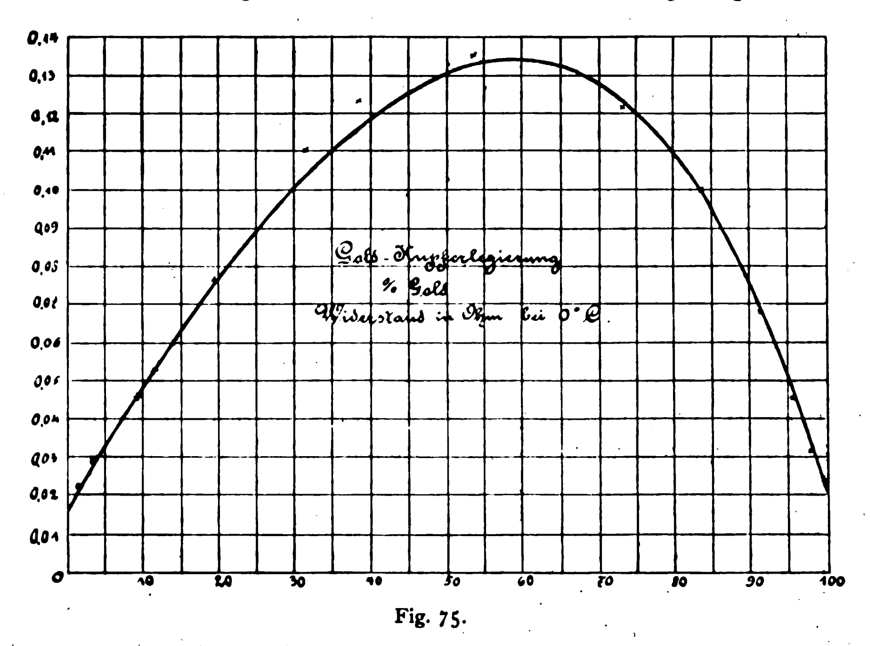


Fig. 75.

Die Übereinstimmung ist hier allerdings schlechter als bei Goldsilberlegierungen, darf aber unter den angeführten Umständen immerhin als sehr befriedigend angesehen werden. (Schluss folgt.)



ÜBER DEN DURCH DIFFUNDIERENDE GASE HERVORGERUFENEN RESTSTROM.[1])

Von *H. Danneel.*

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)



Die einzige Arbeit, die bisher über die Restströme zwischen unlöslichen Elektroden bei niederen elektromotorischen Kräften veröffentlicht worden ist, rührt von Helmholtz her. — Helmholtz[2]) charakterisiert die „Konvektionsströme" folgendermassen. Wenn ein elektrischer Strom eine Wasserzersetzungszelle passiert, in welcher Wasserstoff gelöst oder von den Elektroden okkludiert ist, so wird an derjenigen Elektrode, zu welcher der Strom den Sauerstoff hindrängt, dieser wieder zu Wasser reduziert werden können, indem eine äquivalente Menge Wasserstoff aus der Flüssigkeit oder aus der Elektrode dazu gebraucht wird. Andererseits wird an die andere Elektrode die äquivalente Menge Wasserstoff durch den Strom geführt, welcher entweder in der Flüssigkeit sich löst und zu der anderen Elektrode hinüberdiffundiert, oder vom Platin okkludiert wird. Diffundiert dieser an der Kathode gebildete Wasserstoff fortwährend zur Anode, so kann schon bei Anwendung einer ganz schwachen elektromotorischen Kraft ein kontinuierlicher Strom durch den Elektrolyten gehen.

Diese Anschauung von Helmholtz dürfte kaum Bedenken unterliegen. Beachten wir aber, dass nach einer sehr langen Einwirkung einer geringen elektromotorischen Kraft sich ein stationärer Zustand einstellen muss, indem das Konzentrationsgefälle zwischen den Elektroden nahezu linear wird und die Elektroden sich entsprechend der Gaskonzentration der in der Nähe befindlichen Flüssigkeit mit Gas gesättigt haben, so dass keine Konvektionsströme durch Okklusion mehr auftreten können, so muss es möglich sein, den Reststrom zu berechnen, wenn wir das Konzentrationsgefälle kennen.

[1]) Auszug aus der Dissertation „Studien zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen nach dem Faraday'schen Gesetz." Göttingen 1897.

[2]) Pogg. Ann. 150, 489 (1873).



Die Prinzipien einer derartigen Theorie sind von E. Salomon[3]), nach Angaben von W. Nernst, für die depolarisierende Wirkung diffundierenden Silbers zwischen Silberelektroden angewandt worden. In ähnlicher Weise wie dort lässt sich der Einfluss der diffundierenden Gase in einer dieselben gelöst enthaltenden leitenden Flüssigkeit zwischen Platinelektroden berechnen. Der Unterschied ist der, dass wir es dort mit wandernden Silberionen, hier dagegen mit wandernden neutralen Gasmolekülen zu thun haben.

§ 1. Theoretische Berechnung des Reststroms.

Nach der Fick'schen Diffusionsgleichung ist die Substanzmenge, die durch eine Flüssigkeit wandert,

$$S = \frac{q}{l} \cdot D(c_1 - c_2)\, z \qquad [1]$$

q ist der Querschnitt, l die Länge des in Frage kommenden Diffusionsgefässes, beides in cm gemessen; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen an den Enden des Diffusionsraumes (g in 1 ccm), z die Zeit in Tagen und D der Diffusionskoeffizient des diffundierenden Stoffes. D bedeutet die Stoffmenge, die durch den Querschnitt und die Länge 1 in 24 Stunden unter Einwirkung eines Konzentrationsgefälles 1 wandert.

Nehmen wir, um die Idee zu fixieren, an, dass unser Elektrolyt mit einem der Gase gesättigt ist, die das Produkt der Elektrolyse sind, z. B. Schwefelsäure mit Wasserstoff. Unter Einfluss der von aussen wirkenden elektromotorischen Kraft wird durch den Ladungsstrom an der Kathode die Konzentration des Wasserstoffs erhöht werden, an der Anode dagegen durch den durch die Elektrolyse herangeführten Sauerstoff erniedrigt. Dieses Konzentrationsgefälle wird eine Diffusion des Wasserstoffs von der Kathode zur Anode hervorrufen. Wenn das Konzentrationsgefälle sich eingestellt hat, d. h. linear geworden ist, so wird durch das Gefäss in einer Sekunde

$$S = \frac{q}{l} \cdot \frac{D(1 + \alpha t)}{86400} (c_1 - c_2) \qquad [2]$$

Wasserstoff diffundieren und zur Anode gelangen. Da derselbe aber depolarisierend wirkt, muss der Reststrom fortwährend die äquivalente Menge Sauerstoff an der Anode entwickeln und demgemäss die Menge Wasserstoff S an die Kathode führen, um die Polarisationsspannung aufrecht zu erhalten. Ein stationärer Zustand wird eingetreten sein, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Wasserstoff an die Kathode durch den Strom geführt wird, wie durch Diffusion an die Anode.

Ein Ampère scheidet in der Sekunde 0,0104 mg Wasserstoff aus, eine absolute Stromeinheit (= 10 Ampère) demgemäss 0,000104 g. Ist m das Äquivalentgewicht des diffundierenden Gases, so erhalten wir die Gleichung 3; da i der Diffusion entgegenwirkt, ist i negativ.

$$-i \cdot 0{,}000104\, m = \frac{q}{l}(c_1 - c_2)\frac{D(1 + \alpha t)}{86\,400} \qquad [3]$$

Es handelt sich jetzt zunächst darum, das Konzentrationsgefälle $c_1 - c_2$ zu berechnen, was mit Hülfe der Nernst'schen Formel geschehen kann. E sei die elektromotorische Kraft, die an dem Bade wirkt, so ist diejenige der Polarisation, die ihr entgegenwirkt

$$-\varepsilon = E - \frac{iw}{10}, \qquad [4]$$

wenn wir E und ε in Volt, und w in Ohm messen (i bedeutet wie oben absolute Stromeinheiten).

C_1 und C_2 seien die Lösungstensionen der Gaselektroden bei der Konzentration des in der Nähe befindlichen Elektrolyten c_1 und c_2, k_1 und k_2 die Konzentrationen der Ionen in der Flüssigkeit; dann ist

$$\varepsilon = R\,T\left(\ln\frac{C_1}{C_2} - \ln\frac{k_1}{k_2}\right)$$

$$E - \frac{iw}{10} = -R\,T \ln\frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{k_2}{k_1} = R\,T \ln\frac{c_2\, k_1}{c_1\, k_2}$$

Die Annahme, dass $\frac{C_1}{C_2} = \frac{c_1}{c_2}$ ist, ist aus folgenden Gründen gerechtfertigt. Zunächst ist die Lösungstension der Konzentration des in der Elektrode gelösten Gases proportional, ähnlich wie z. B. bei Zinkamalgam als Elektrode die Lösungstension von der Konzentration des Zinks im Quecksilber abhängt. Die Konzentration der Gase in den Platinelektroden ist aber andererseits den Konzentrationen des Gases in den in der nächsten Nähe befindlichen Flüssigkeitsschichten proportional. Es muss also das Verhältnis bestehen

$$C_1 : C_2 = c_1 : c_2.$$

Die Konzentrationsunterschiede von Säure und Alkali und die daraus folgernden Unterschiede in dem osmotischen Druck der Ionen, sind durch die durch die Elektrolyse bedingten Konzentrationsverschiebungen im Elektrolyten hervorgerufen. Dieselben sind aber wegen der Kleinheit des sie be-

[3]) Z. f. El. III 264 (1896).



wirkenden Reststroms sehr gering und können gegen die grossen Ionenkonzentrationen in dem stark dissoziierten Elektrolyten (H_2SO_4 in unserem Falle) vernächlässigt werden. Es wird also ohne grosse Ungenauigkeit $\frac{k_1}{k_2} = 1$ zu setzen sein.

Ist n die Wertigkeit der diffundierenden Gasmoleküle (z. B. für H_2 $n=2$; für O_2 $n=4$), so müssen wir die rechte Seite durch n dividieren und erhalten so

$$E - \frac{iw}{10} = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$\frac{c_2}{c_1} = \mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] \qquad [5]$$

Wenn der stationäre Zustand eingetreten ist und wir das Konzentrationsgefälle als linear annehmen können (was in Wirklichkeit erst nach unendlich langer Zeit eintritt; der Fehler wird aber, wenn wir lange genug warten, durchaus zu vernachlässigen sein), können wir, da die Konzentration des Gases an der einen Elektrode um ebensoviel erhöht ist, wie sie an der anderen erniedrigt ist, die Beziehung aufstellen:

$$c_2 + c_1 = 2c \qquad [6]$$

wo c die Konzentration des Gases in der Flüssigkeit vor Eintritt der Elektrolyse bedeutet. c ist aber proportional dem Druck des Gases über der Flüssigkeit (Henri-Dalton'sches Gesetz) also

$$c = c_0 \frac{p}{760};$$

c_0 ist die Konzentration des Gases bei Atmosphärendruck und der Versuchstemperatur. Setzen wir diese Gleichung in Gleichung [6] ein, so erhalten wir

$$c_2 + c_1 = 2\frac{p}{760}\cdot c_0. \qquad [7]$$

c_2 wird aus Gleichung [5] entnommen und in Gleichung [7] eingesetzt.

$$\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] c_1 + c_1 = 2\frac{p}{760}c_0$$

$$c_1 = \frac{2pc_0}{760\left\{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] + 1\right\}} \qquad [8]$$

Da aber nach [7]

$c_1 = \frac{2p}{760}c_0 - c_2$, so ist

$$c_2 = \frac{2p}{760}c_0 - \frac{2pc_0}{760}\cdot\frac{1}{\left\{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] + 1\right\}}$$

$$-\frac{2p}{760}c_0\left\{\frac{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right]}{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] + 1}\right\} \qquad [9]$$

[8]—[9] giebt:

$$c_1 - c_2 = \frac{2pc_0}{760}\left\{\frac{1}{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] + 1} - \frac{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right]}{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] + 1}\right\}$$

$$= \frac{2pc_0}{760}\cdot\frac{1 - \mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right]}{1 + \mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right]} \qquad [10]$$

Setzen wir [10] in [3] ein und schaffen das Minuszeichen vor dem Ausdruck fort, so haben wir Gleichung [11]

$$i = \frac{q}{l}\cdot\frac{D(1+at)}{86400\cdot 0{,}000104\, m}\cdot\frac{2pc_0}{760}\;\frac{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] - 1}{\mathrm{N}\ln\left[\frac{n}{RT}\left(E - \frac{iw}{10}\right)\right] + 1} \qquad [11]$$

Man sieht, dass i in dieser Gleichung sowohl als Faktor, als auch als Exponent der Zahl e vorkommt. In den in dieser Arbeit vorkommenden Fällen ist der Reststrom sehr klein, die Widerstandsgefässe sind so gewählt, dass w ebenfalls nicht sehr gross ist, so dass wir $\frac{iw}{10}$ gegen E vernachlässigen können. Die Spannungen variieren zwischen 10^{-1} und 10^{-3}, die beobachteten Restströme haben in Widerstandsgefässen von ca. 1 Ohm die Grössenordnung 10^{-6}, in solchen von ca. 50 Ohm etwa 10^{-7} absolute Einheiten. Unsere Gleichung lautet also schliesslich:

$$i = \frac{q\cdot D(1+at)\cdot 2pc_0}{760\, l\cdot 86400\cdot 0{,}000104\, m}\cdot\frac{\left(\mathrm{N}\ln E\frac{n}{RT} - 1\right)}{\left(\mathrm{N}\ln E\frac{n}{RT} + 1\right)}. \qquad [12]$$

(Schluss folgt.)



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Über die Abhängigkeit der Überführungszahlen des Kadmium in wässerigen Lösungen von der Temperatur. V. Gordon, Zeitschr. phys. Ch. **23**, 468—482. Messungen der Gesamt- und Stromwärme des Elementes: $Cd \mid Cd\,SO_4\,aq \mid Cu\,SO_4\,aq \mid Cu$ bei 0^0 und $15-20^0$ (Jahn ib. **18**, 412 und Braun und Thomsen ib. **5**, 481) liessen eine Steigerung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur erkennen, der eine vollkommen proportionale Änderung der chemischen Wärme parallel läuft. Im Sinne der Theorie von Nernst müsste dies auf Abnahme der Kadmiumionenkonzentration schliessen lassen. Dies könnte sich der von Hittorf beobachteten erhöhten Bildung von Molekularaggregaten bei höheren Temperaturen zuschreiben lassen. Ist dies der Fall, so müssten die Überführungszahlen bei höheren Temperaturen einen geringeren oder gleichen Betrag als bei niederen Temperaturen haben, auf keinen Fall einen höheren. — Da der von Bein (W. A. **46**) beschriebene Apparat zur Messung von Überführungszahlen den Erwartungen nicht entsprach, benutzte Verfasser einen ihm von Dr. Hopfgarten angegebenen Apparat; die kurze Beschreibung desselben sei hier nicht wiedergegeben, weil demnächst eine eingehendere Beschreibung von Hopfgarten erscheinen soll. Kontrollversuche mit dem Apparat mit 10prozentiger $Cu\,SO_4$ ergaben die Überführungszahl $Cu\ n = 0{,}285$ und 0,274, während Hittorf $n = 0{,}288$ fand. Das Mittel aus mehreren Messungen ergab für die Überführungszahl das Kadmium in einer Kadmiumsulfatlösung von

11,56% 0,328 bei 8—10°
0,283 „ 40
0,281 „ 79— 8°
34,8% 0,197 „ 8—10°
0,190 „ 39— 4°
0,203 „ 68—70°;

in eine Kadmiumbromidlösung von 29—29,5%

0,106 bei 7— 8°
—0,040 „ 39—40°
0,030 „ 74—76°;

hier scheint eine Vergrösserung der Konzentration der Molekularaggregate stattgefunden zu haben, doch warnt Verfasser, daraus Schlüsse zu ziehen, da bei höher konzentrierten Kadmiumjodidlösungen die Überführungszahl wieder konstant ist; Kadmiumjodidlösung von 35—35,5%

—0,232 bei 40—41°
—0,231 „ 73—75°.

Hittorf fand bei niederer Temperatur in 35,32% Kadmiumjodid $n_{cd} = -0{,}258$,

Eine direkte Bestätigung, dass in Kadmiumsalzlösungen bei höherer Temperatur mehr Molekularaggregate sind, lässt sich hieraus vor der Hand noch nicht gewinnen. Wenn dieselben bei höheren Temperaturen beständiger sind, so mussten sie nach der Thermodynamik unter Wärmeabsorption aus den einfachen Molekülen entstehen. Jahn und Thomsens Versuche (s. oben) haben aber für das $Cd\,SO_4$ eine mit der Temperatur steigende Bildungswärme ersehen lassen. Es liegen also noch Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen. H. D.



METALLE.

Ein recht beachtenswertes **Verfahren zur Gewinnung von Chrom** hat Aschermann patentiert erhalten (D. R. P. Nr. 93744 vom 30. Juni 1896). Der Erfinder beschreibt sein Verfahren wie folgt: Zur Herstellung von metallischem Chrom wird ein gasdicht verschliessbarer elektrischer Schmelzapparat aus Gussstahl benutzt mit einer vollkommen abgedichteten, beweglichen Elektrode. Ein genau in denselben passender Graphittiegel nimmt das Schmelzgut auf. Er wird beschickt mit Chromoxyd und Schwefelantimon im Verhältnis von 10:23. Der Versuch gelingt auch mit einer Mischung von Chromoxyd, Schwefel und reinem Antimon im Verhältnis von 10:10:23. Doch ist die Ausbeute an gewonnenem Chrom nicht so reichlich und der Graphittiegel leidet. Nachdem der Apparat gasdicht geschlossen ist, wird der elektrische Strom durchgeleitet. Ein verhältnismässig schwacher Strom von 20 bis 25 Ampère genügt, um die Massen im Tiegel zum Schmelzen und zur Reaktion zu bringen. Der Vorgang verläuft unter grosser Wärmeentwicklung. Im oberen Teile des Apparates finden sich als amorpher und zum geringen Bruchteile krystallinischer Niederschlag Antimonoxyd, Schwefelantimon und Spuren von Chromoxyd. Im Tiegel ist eine geschmolzene Masse mit deutlich krystallinischer Struktur von metallischem Chrom in Verbindung mit dem überschüssigen Antimon. Durch wiederholtes Umschmelzen auf elek-

trischem Wege gelingt es zwar, jede Spur von Antimon zu entfernen, doch ist dieses Verfahren zu umständlich und zu kostspielig. Einfacher und natürlich weit billiger ist es, die erhaltene Schmelze zu zerkleinern und sie über offenem Feuer zu erhitzen. Bei Weissglut verflüchtigt sich das Antimon und es bleibt metallisches Chrom zurück.

Das geschmolzene Chrommetall hat die Fähigkeit, beträchtliche Mengen Kohlenstoff zu lösen. Beim Erkalten wird dieser Kohlenstoff in Form von Graphit wieder ausgeschieden.

Bei Temperaturen, die über 2000^0 C. liegen, verdampft das Chrom. B.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Oxydation von Schwefelnatrium durch Elektrolyse. M. Scheurer-Kestner, Bull. Soc. chim. de Paris (3) 1897, S. 99 u. 100. Verf. wendet sich in der kurzen Notiz gegen die von Durkee (diese Ztschr. III, 152, ref.) gemachte Beobachtung, dass durch Oxydation des Schwefelnatriums durch den Strom zunächst Hyposulfit und freier Schwefel gebildet werde, und erst allmählich gänzliche Umsetzung zu Sulfat stattfinde. Er habe nie während eines derartigen Versuches weder ausfallenden Schwefel, noch auch Bildung von Hyposulfit beobachten können. Hingegen habe sich gezeigt, dass zur völligen Oxydation zu Sulfat immer bei Anwendung derselben Stromstärke dieselbe Zeit nötig sei, ob nun die zu oxydierende Substanz Na_2S oder $Na_2S_2O_3$ ist, wenn nur die Lösungen gleiche Gewichtsmengen gebundenen Schwefels enthielten, ein Beweis, dass die Reaktion direkt nach der Formel $Na_2S + O_4 = Na_2SO_4$ verlaufe. H. D.

Ein **Calcium-Natriumcarbid** wollen Eldridge, Clark und Wambaugh nach dem amerikanischen Patente Nr. 571084 vom 10. November 1896 dadurch erhalten, dass sie ein Gemisch von 72 Raumteilen gebrannten Kalk, 40 Raumteilen Kohlenstoff, 4 Raumteilen Soda und 1—8 Raumteilen Borax im elektrischen Ofen schmelzen. B.



ALKALI UND CHLOR.

Verfahren der Elektrolyse von Le Sueur (U. S. A. P. Nr. 583330 vom 25. Mai 1897). Da bei Apparaten mit Diaphragmen während der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen eine Diffusion von Alkalihydraten in den Anodenraum nicht vollkommen genug vermieden werden kann, um die Elektrolyse auf die Alkalichloride zu beschränken, so empfiehlt der Erfinder den Zusatz von Salzsäure in den Anodenraum in dem Masse, wie Hydrate nach hier vordringen.

Dass bei der Verwendung saurer Chloridlösungen bezw. mit Salz versetzter Salzsäure sauerstofffreies Chlor entwickelt wird, dass sich also unter diesen Umständen vorwiegend die Chloride an der Elektrolyse beteiligen, wurde übrigens schon durch die Arbeiten von Oettel, von Knorre und Peukert erwiesen (vgl. Jahrbuch der Elektrochemie, Bd. II und diese Zeitschrift Bd. II). B.



AMTLICHE BEKANNTMACHUNGEN.

Das zweistündige Jahreskolleg an der technischen Hochschule Berlin (Charlottenburg) über „Geschichte der Chemie", welches früher von dem Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Sell abgehalten wurde, ist vom 1. Oktober 1897 ab dem Dozenten, Regierungsrat Professor Dr. von Buchka, übertragen worden.

— Die neu errichtete Dozentur für Metallhüttenkunde und Lötrohrprobirkunst an der technischen Hochschule zu Aachen wurde dem bisherigen Lehrer an der Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg, Dr. Borchers, unter Verleihung des Patentes als Professor übertragen. An Vorlesungen und Übungen wird derselbe abhalten:

1. Elektrometallurgie (Wintersemester).
2. Metallhüttenkunde } (Sommersemester).
3. Lötrohrprobieren } (Sommersemester).
4. Übungen im Entwerfen metallurgischer und elektrometallurgischer Apparate und Anlagen.
5. Anleitung zu metallurgischen und elektrometallurgischen Versuchen.

Über den Beginn der unter 4 und 5 genannten Übungen sind noch keine endgültigen Bestimmungen getroffen.



NEUE BÜCHER.

Die Untersuchung der Schmiermittel und verwandter Produkte der Fett- und Naphta-Industrie von D. Holde, Vorsteher der Abteilung für Ölprüfung an der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg. Berlin. Julius Springer 1897. Preis 7 Mk.

Der grosse maschinelle Apparat, welchen die Ausrüstung der modernen elektrochemischen Laboratorien erfordert, wird den Hinweis auf das so eben erschienene vortreffliche Buch des Spezial-Fachmannes rechtfertigen. In mehrjähriger experimenteller Arbeit sind die Anforderungen, welche brauchbare Schmiermittel erfüllen sollen, sowie die analytischen Methoden zur Entscheidung der Güte der Materialien festgelegt. Nach



einer allgemeinen Einleitung, welche die Art und Beschaffenheit verwendbarer Schmiermittel behandelt, folgt die Besprechung der an den Maschinen angebrachten Schmiervorrichtungen. Hieran schliesst sich eine allgemeine Chemie der Öle, ihre Gewinnung und Eigenschaften, deren allgemeine und spezielle Prüfungsmethoden in zwei weiteren ausführlichen Kapiteln behandelt werden.

Ein Anhang bringt dann noch einige allgemeine Vorschriften, sowie einige die Prüfungsmethoden ergänzende Tabellen. W. Löb.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 4. September 1897:

Brophy und Andrews, Akkumulator. Nr. 18046 von 1896.

Schneider, Isolator und Träger für Akkumulatorelektroden. Nr. 12714 von 1897.

Jungner, Akkumulatorelektroden. Nr. 16361 und 16362 von 1897.

Colberg, Serret und Amigo, Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 16398 von 1897.

Am 11. September 1897:

Preston und Simkin, Element. Nr. 23258 von 1896.

Leitner, Elektrolyt zum Niederschlagen von Zink zur Verwendung in Akkumulatoren. Nr. 1572 von 1897.

Bowick, Gewinnung von Gold und anderen Edelmetallen. Nr. 15569 von 1897.

Bertolus, Schmelzofen mit Lichtbogenheizung für Mehrphasenströme. Nr. 16942 von 1897.

Bossard, Metallfällapparat. Nr. 17092 von 1897.

Am 18. September 1897:

Tucker und Hughes, Ferronatriumlegierungen. Nr. 14222 und 14223 von 1896.

Dannert, Elemente. Nr. 18570 von 1896.

Hargreaves und Armstrong, Apparat und Verfahren zur Herstellung und Behandlung von Bleich- und Desinfektionsmitteln. Nr. 18589 von 1896.

Celestre, Akkumulator. Nr. 26491 von 1896.

Kitsee, Element. Nr. 14508 von 1897.

Ewen, Einrahmen von Fensterglasplatten durch Elektroglasieren auf einer Paste. Nr. 16547 von 1897.

Sedneff, Element. Nr. 17026 von 1897.

Siemens & Halske, Ofen. Nr. 17471 von 1897.

Am 25. September 1897:

Marino, Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen durch Elektrolyse und hydroelektrochemische Wirkung. Nr. 17776 von 1896.

Canning, Elektroden für die elektrolytische Nickelfällung. Nr. 28288 von 1896.

Ewen, Verfahren zum Elektroglasieren von Plattenteilen, um sie zu Fenstern u. dergl. zu vereinigen. Nr. 16579 von 1897.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 19. L., zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. November einschliesslich) zu erheben.

Nr. 540. Eckardt, Moritz, Höchst a. M., Farbwerke.

Adressenänderungen.

Nr. 409. Küster, jetzt: Breslau, Königsplatz 3b.
„ 15. Ostwald, jetzt: Leipzig, Linnéstrasse 19. L.
„ 445. Bredig, jetzt: Leipzig, Linnéstrasse 19. L.
„ 153. Beckmann, jetzt: Leipzig, Brüderstrasse 34.
„ 321. Altschul, jetzt: Berlin, Brunnenstrasse 109.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 9. 5. November 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER DEN ELEKTRISCHEN WIDERSTAND DER METALLE.

Von *C. Liebenow.*

(Schluss.)

IV. Nochmals der Temperaturkoeffizient. Nickel-Kupferlegierungen von Feussner.*)

Betrachtet man den Ausdruck (Gl. 58):

$$\gamma = \frac{A_0}{C_0}\alpha,$$

so sieht man sofort, dass γ hier stets eine postive Grösse sein muss, da A_0, α und C_0 nur positive Grössen sind. Nun aber sind in der Technik Legierungen bekannt geworden, für welche γ auch negative Werte besitzt. Es liegen hierüber ganz unzweifelhafte Messungen von Feussner vor, und es folgt daraus, dass die von Matthiessen aufgestellte Beziehung nicht überall in voller Strenge gültig sein kann. Kehren wir daher zu der Grundformel für den Temperaturkoeffizienten (Gleichung 55):

$$\gamma = \frac{A_0\alpha + B_0\beta}{C_0}$$

zurück, so muss in diesen Fällen β irgend einen von Null verschiedenen und zwar negativen Wert besitzen.

Feussner hat aufs Sorgfältigste u. A. die Widerstände und deren Temperaturkoeffizienten einer Reihe von Nickelkupferlegierungen gemessen, die von der Firma Basse und Selve in Altena hergestellt waren. Leider enthielten dieselben neben dem Nickel und Kupfer Verunreinigungen in nicht unbeträchtlicher Menge, wie man aus der folgenden kleinen Tabelle ersieht, so dass ich mich nur zögernd an die Auswertung der Konstanten für die Nickel-Kupferreihe gewagt habe; doch sind die Resultate von hinreichender Wichtigkeit, um sie hier mitzuteilen. Es wurden 12 Legierungen untersucht, welche nachfolgende Bestandteile enthielten:

Nr.	*Ni* %	*Cu* %	*Mn* %	*Fe* %	*Zn* %
1.	10,04	89,95	Sp	0,15	—
2.	16,01	83,97	Sp	0,15	—
3.	20,04	79,76	Sp	0,13	—
4.	24,07	74,92	0,02	0,58	0,70
5.	29,94	60,68	0,36	0,36	—
6.	41,25	58,61	0,70	0,37	—
7.	46,18	54,05	0,52	0,37	—
8.	49,36	49,76	0,33	0,54	—
9.	56,37	43,96	Sp	0,34	—
10.	62,02	38,44	Sp	0,34	—
11.	89,46	7,59	1,4	1,19	0,271
12.	93,66	3,86	1,45	1,03	0,220

Die beiden letzten Legierungen enthalten soviel fremde Stoffe, dass sie überhaupt nicht mehr als einfache Nickel-Kupferlegierungen angesehen werden können; ich habe sie daher bei der Bestim-

*) Verhandl. des internat. Elektriker-Kongresses zu Frankfurt a. M. 1891. 2. Hälfte. S. 94.

mung der Konstanten ausgeschlossen. Für die übrigen werden die Widerstände für $0^0 C$ mit einer genügenden Annäherung durch die Formel

$$68)\quad C_0 = \frac{1}{7,7\,n + 55\,(1-n)} + \frac{2,42}{\frac{1,5}{n} + \frac{1}{1-n}}$$

dargestellt (Fig. 76).

Hierin bedeutet n die in der Legierung enthaltene Menge des Nickels in Teilen des Ganzen.

Die zugehörigen Werte von β findet man, wenn man in die Formel

$$69)\ \ldots\quad \beta = \frac{C_0\gamma - A_0\alpha}{B_0}$$

$C_0\gamma$ aus den Beobachtungsdaten, $A_0\alpha$ und B_0 aber

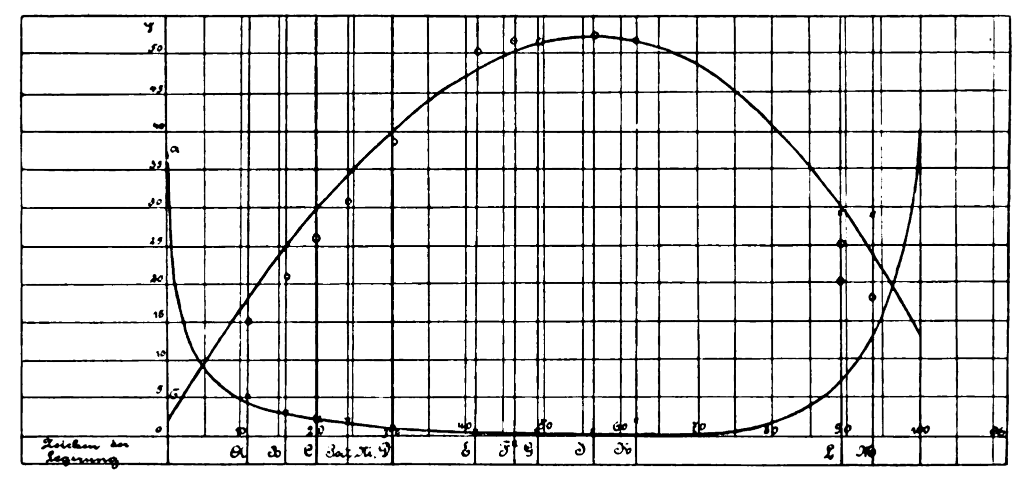


Fig. 76.

aus den berechneten Werten einsetzt. Man erhält dann folgende Werte:

$^0/_0$ Nickel	10	16	20	24	30	41	46	49,4	56	62
$-\beta \times 10^6$	32	106	92	106	133	286	287	220	280	300

Die absoluten Werte von β nehmen also mit wachsendem Nickelgehalt im Allgemeinen zu. —

Ist β von Null verschieden, wie es hier thatsächlich der Fall ist, so sind hierfür zwei Ursachen möglich. Entweder ist $f\,(T)$ nicht konstant, oder die innere Wärmeleitefähigkeit der Moleküle ändert sich mit der Temperatur.

$f\,(T)$ ist nur von der Natur der einander berührenden Moleküle abhängig und hat mit den Mengenverhältnissen derselben offenbar nichts zu thun. Die obigen Werte von β können daher nicht wohl von einem hier abweichenden Verhalten von $f(T)$ herrühren. Es bleibt dann nur der zweite Fall übrig, in welchem β sich thatsächlich mit den Mengen ändern muss. Ist ε der Temperaturkoeffizient der inneren Wärmeleitefähigkeit der Nickelmoleküle und ζ derjenige der inneren Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle, so ergiebt sich die Beziehung

$$70)\quad \beta = -\frac{a(1-n)\,\varepsilon + bn\,\zeta}{a(1-n) + bn}$$

worin wieder wie oben die innere Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle $b = 1$ und diejenige der Nickelmoleküle $a = 1,5$ zu setzen ist. n sind die Mengen des Nickels in Teilen des Ganzen.

Stellt man nun die Werte von β in gewöhnlicher Weise als Ordinaten für die zugehörigen Nickelmengen als Abscissen graphisch dar, so schliessen sich dieselben einigermassen einer nahezu geraden Linie an, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht. Wir schliessen daraus, dass ε sehr klein ζ gegenüber ist. Setzen wir daher $\varepsilon = 0$, so ergiebt sich

$$71)\quad \zeta = -\frac{a(1-n) + bn}{n}\,\beta$$

Man erhält dann Werte von ζ, die um den Mittelwert $+\,0,000668$ unregelmässig schwanken, und hat jetzt diesen Wert in die Hauptformel einzusetzen. Es ergiebt sich dann:

$$72)\quad C_0(1+\gamma t) = \frac{1 + 0,004\,t}{7,7\,n + 55\,(1-n)} + \frac{2,42}{\frac{1,5}{n} + \frac{1 + 0,0007\,t}{1-n}}.$$

Für die bequeme Berechnung von γ dient nach einer leichten Umformung der Ausdruck

$$73)\quad \gamma = \frac{0,004\,A_0 - \frac{0,0014\,n}{3-n}\,B_0}{C_0}$$

Die hiernach berechneten Werte neben den beobachteten giebt folgende Tabelle, sowie die Kurve Fig. 76.

Nr.	% Ni	C_0 beob.	C_0 ber.	γ beob.	γ ber.
1.	10	0,15	0,170	0,0005	0,00042
2.	16	0,215	0,251	0,0003	0,00026
3.	20	0,265	0,299	0,00025	0,00021
4.	24	0,31	0,332	0,0002	0,00016
5.	30	0,385	0,394	0,00013	0,00010
6.	41,3	0,50	0,480	— 0,00004	0,00002
7.	46,2	0,52	0,508	— 0,00003	0,00000
8.	49,4	0,515	0,515	0,00004	— 0,00001
9.	56,4	0,52	0,520	0,00001	— 0,00003
10.	62	0,513	0,519	0,00002	— 0,00002

In Fig. 76 bedeuten die Kreise die beobachteten Widerstände in Hundertstel Ohm, die Kreuze die beobachteten Temperaturkoeffizienten mal 10^5. Bei der grossen Unreinheit der untersuchten Legierungen muss die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung immer noch als recht befriedigend bezeichnet werden.

V. Metallverbindungen.

Können zwei Metalle, deren Moleküle die Atome *pp* und *qq* enthalten, eine Metallverbindung *pq* eingehen*) und hält man beim Zusammenschmelzen diejenigen Bedingungen inne, unter welchen eine so grosse Menge der Metallverbindung erzeugt wird, als bei den gegebenen Mengenverhältnissen überhaupt möglich ist, so entsteht im Allgemeinen eine Legierung, welche neben den Molekülen der Metallverbindung Moleküle desjenigen Metalles enthält, welches im Überschuss vorhanden war. Fügt man daher dem Metalle *pp* zunächst geringe, dann immer grössere Mengen *qq* hinzu, so erhält man zunächst Legierungen aus $pp + pq$ dann die reine Metallverbindung *pq*, hierauf Legierungen $pq + qq$ und schliesslich das reine Metall *qq*.

Für die reine Metallverbindung, für welche jeder Grund für das sekundäre Glied der Hauptgleichung fortfällt, haben wir bereits geschlossen, dass ihr Temperaturkoeffizient den hohen Wert besitzen müsse, wie er ungefähr den reinen Metallen überall zukommt.

Der Temperaturkoeffizient wird daher bei Zusatz des einen Metalles zum anderen zunächst sinken, dann steigen, um sich an der Stelle, in welcher die reine Metallverbindung auftritt ungefähr zur ursprünglichen Höhe zu erheben, worauf ein abermaliges Sinken und Wiederansteigen erfolgt.

Zeichnet man die Temperaturkoeffizienten daher als Kurve in gewohnter Weise in Koordinatenpapier ein, so erhält dieselbe hiernach an der Stelle der Metallverbindung eine scharfe Spitze nach oben.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch für den Widerstand anstellen. Mit Zusatz des einen Metalls zu dem anderen tritt zunächst das sekundäre Glied auf, erreicht sein Maximum um hinterher an der Stelle der Metallverbindung wieder zu verschwinden, worauf derselbe Vorgang sich wiederholt. Die Kurve der Widerstände muss daher an der Stelle der Metallverbindung eine wohldefinierte Spitze nach unten zeigen.

Man kann noch eine dritte charakteristische Linie einzeichnen. Wäre nämlich in voller Strenge die Gleichung 58):

$$74) \quad . \quad . \quad C_0\gamma = A_0 \times 0{,}004$$

gültig, so liesse sich ohne weiteres A_0 aus den Beobachtungen berechnen, dessen Reziproken eine lineare Funktion der Mengen des einen Metalls einer Legierung bilden. Trägt man daher die nach dieser Gleichung berechneten Werte:

$$75) \quad . \quad . \quad . \quad \frac{1}{A_0} = \frac{0{,}004}{C_0\gamma}$$

in Koordinatenpapier ein, so erhält man zwar keine gerade, aber doch eine nur wenig gekrümmte Linie, welche zunächst bis zur Metall- verbindung reicht, worauf sich an diese eine zweite ähnliche Linie in irgend einem Winkel anschliesst.

Diese ausgezeichneten Punkte der drei Kurvenzüge geben somit ein, wie mir scheint, völlig einwandfreies Mittel, Metallverbindungen von den einfachen Legierungen zu unterscheiden.

Unter den mir vorliegenden Beobachtungsreihen befindet sich leider nur eine einzige, welche vollständig genug ist, nach der obigen Methode eine Metallverbindung zu entdecken, und selbst diese bricht bereits ab, ehe die reine Metallverbindung erreicht ist. Es ist die Beobachtungsreihe von Haas an Kupfer-Zinklegierungen.*) Da Haas seine Beobachtungen an Drähten anstellte, Legierungen mit mehr als 50 % Zinkgehalt aber wegen ihrer ausserordentlich grossen Sprödigkeit nicht zu Drähten ausziehen konnte, so bricht die Reihe bereits mit einem Zinkgehalt von 47 % ab. Nichtsdestoweniger zeigt die Reihe mit voller Unzweideutigkeit das Vorhandensein der Metallverbindung *Cu Zn*, welche mit Rüchsicht auf die Atomgewichte 50,6 % Zink enthält.

*) Über die Gründe, welche bisher Metallverbindungen vermuten liessen, vergl. F. Förster, Naturw. Rundschau IX. Jahrg. Nr. 36 bis 41.

*) Wiedemann's Ann. 52, S. 673, 1894.

Fig. 77 ist eine Kopie der von Haas gegebenen graphischen Darstellung der von ihm gemessenen Widerstände in Ohm. Die Abscissen geben die die Gewichtsprozente Zink. Ausserdem sind die Beobachtungen von Matthiessen an Kupfer-Zink-Legierungen als Kreuze und solche von Wiedemann als Kreise von Haas eingetragen. Dieselben weichen zum Teil von den Haas'schen Beobachtungen so beträchtlich ab, dass seine Annahme,

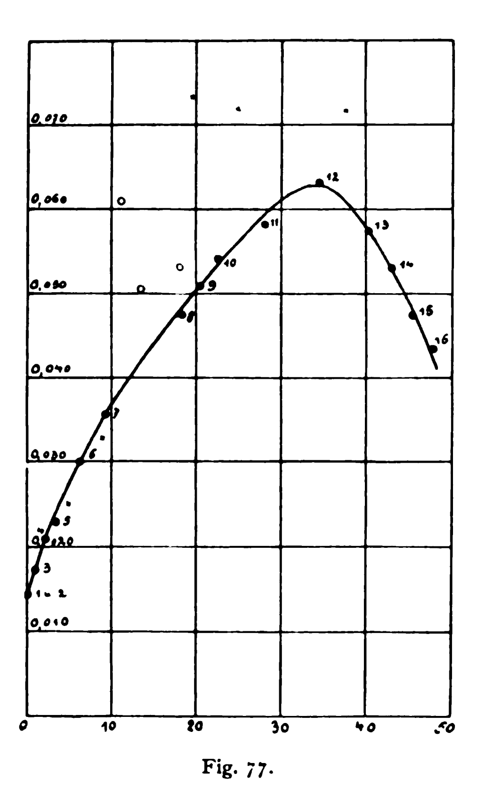


Fig. 77.

diese Abweichungen rühren von Verunreinigungen her, für zwei so sorgfältige Experimentatoren, wie Matthiessen und Wiedemann, ganz ausgeschlossen erscheint. Die Ursache ist offenbar die, dass Wiedemann und Matthiessen bei der Herstellung der Legierungen zufällig nicht überall die Bedingungen (langes Zusammenschmelzen bei hoher Temperatur) genügend inne gehalten haben, um alles Zink in die Verbindung überzuführen, so dass sie hier Legierungen aus drei Metallen Kupfer, Zink und Kupferzink erhielten, deren Widerstand im Allgemeinen noch grösser sein muss, als derjenige der Legierungen aus zwei Metallen.

Haas beschreibt die von ihm gezeichnete Kurve mit folgenden Worten*):

*) l. c. pag. 685.

„Die schwarzen Punkte stellen die von mir gefundenen Zahlen dar. Der Kurvenzug, welcher durch diese Punkte gezogen ist, zeigt bis 5 % Zink ein sehr steiles Aufsteigen. Von hier beginnt die Neigung der Kurve gegen die Abscissenachse mehr und mehr nachzulassen, bis bei 34 Prozent etwa der Linienzug ein Maximum anzeigt. Auf diesen Punkt folgt ein steil abfallender Ast, welcher bis zu 47 % sich verfolgen liess; über diesen Wert hinaus liessen sich leider keine Drähte mehr anfertigen.

Es ist immerhin interessant, dass die Kupferzinklegierungen bei 47 % *Zn* dem elektrischen Strome denselben Widerstand entgegensetzen, als bei 14 % Zink, ferner dass der spezifische Widerstand um 34 % ein Maximum zeigt, welches den entsprechenden Wert des reinen Zinks noch übersteigt.

Da der spezifische Widerstand der Legierung von 47 % bedeutend unter dem des reinen Zinks liegt, so muss sich die Kurve mindestens noch einmal nach oben wenden. Man muss also in dem Teile, welcher sich den Messungen entzog, entweder ein Minimum, oder ein Minimum und ein Maximum, oder vielleicht auch ein sprungartiges Ansteigen der Linie annehmen."

Hätte Haas den Zinkgehalt seiner Legierungen nur um wenige Prozente vermehrt, so würde er, wie aus dem Folgenden hervorgeht, bei 50,6 % die oben genannte scharfe, nach unten gekehrte Spitze des Kurvenzuges bemerkt haben.

Fig. 78 ist eine Kopie der von Haas gezeichneten Kurve der Temperaturkoeffizienten. Er bemerkt dazu*):

„Wir ersehen daraus, wie diese Grösse im Anfange ungemein rasch sich vermindert; bei etwa 5 % beginnt die Kurve immer allmählicher abzufallen und wird bei 17 % bis 30 % nahezu horizontal, um von da bis zu 47 % Zink wieder ziemlich steil sich zu erheben. Bei diesem Prozentgehalt hat der Temperaturkoeffizient denselben Wert, den er bei 2 % hatte (!).

Bei 5 % hat er schon nahezu 70 % seiner Gesammtänderung erreicht. Leider brechen die Beobachtungen bei 47 % ab."

Hätte Haas seine Untersuchungen über 50,6 % fortgesetzt, so würde die Kurve der Temperaturkoeffizienten eine scharfe Spitze nach oben gezeigt haben.

*) l. c. S. 687.

Ich wende mich nun zur spezielleren Diskussion der von Haas gefundenen Werte.

Es mag vorweg bemerkt werden, dass bei den Beobachtungen hier bisher der Zufall eine grosse Rolle spielte.

Sind nämlich die Bedingungen nicht völlig inne gehalten, unter denen sich die Metallverbindung möglichst vollständig bildet, so wird man im Allgemeinen wie bereits erwähnt, zu grosse Werte für die Widerstände, zu kleine für die Temperaturkoeffizienten erhalten. Es verdienen daher von den Angaben verschiedener Beobachter unter sonst gleichen Um-

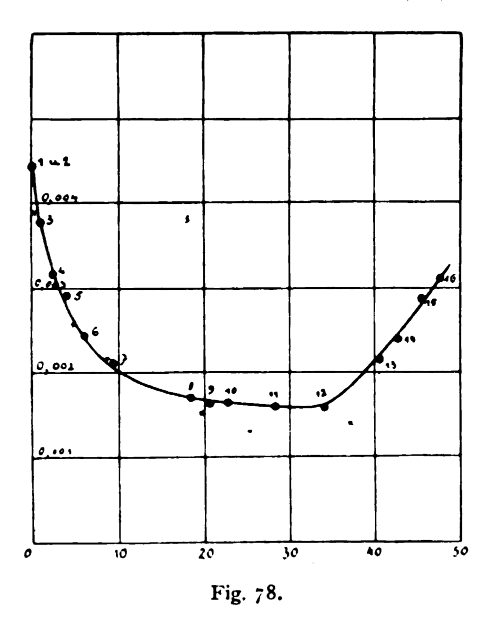


Fig. 78.

ständen diejenigen das meiste Zutrauen für die vorliegenden Zwecke, welche den Widerstand am kleinsten, den Temperaturkoeffizenten am grössten wiedergeben. Im Allgemeinen erfüllen die Werte von Haas diese Bedingung. Es ist aber charakteristisch, dass in den beiden Fällen, in welchen Matthiessen noch etwas kleinere Widerstände gefunden hat als Haas, sich diese Werte der Rechnung noch besser anschmiegen, als die Werte von Haas. Übrigens erweisen sich die Haas'schen Beobachtungsdaten als recht homogen, so dass ich sie behandelt habe, als ob sie nur die gewöhnlichen Beobachtungsfehler enthielten, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit positiv und negativ ausschlagen, während ich den offenbar aus der Reihe herausfallenden Wert der Beobachtung 12 vielleicht besser unberücksichtigt gelassen hätte. Es mag der Zukunft überlassen bleiben, die von mir gegebenen Konstanten nach etwas zu korrigieren.

Überblickt man die von Haas gezeichneten Kurven, so ist jeder Zweifel ausgeschlossen, dass hier nur die Verbindung *Cu Zn* in Frage kommt. Die Vermutung von Haas, dass eine Verbindung $Cu_2\,Zn$ existiere, weil in dieser Gegend das Maximum des Widerstandes liegt, ist offenbar hinfällig; es erhellt vielmehr aus dem Vorhergehenden, dass die Stelle des Maximums des Widerstandes diejenige einer reinen Verbindung n i c h t ist. Dagegen fällt die Kurve in der Nähe von *Cu Zn* bereits in so rapider Weise ab, dass man dieselbe in glattem Zuge unmöglich zu einem anderen Punkte führen kann, wenn man nicht ein sehr kompliziertes Verhältnis unter der Atomzahl im Molekül annehmen will. Ich habe daher die Verbindung *Cu Zn* angenommen und zunächst die Gewichtsprozente Zink in Volumenprozente *Cu Zn* umgerechnet, wobei ich als spezifisches Gewicht des *Cu Zn* das mittlere spezifische Gewicht der Bestandteile angenommen habe. Das wahre spezifische Gewicht dieser Verbindung weicht zwar ein Wenig hiervon ab, dasselbe war mir jedoch zur Zeit, als ich die Rechnung anstellte, nicht genau bekannt und die durch diesen Fehler bedingten Korrektionen sind zu klein, als dass es sich lohnt, sie noch nachträglich anzubringen.

Es ergiebt sich dann für die Widerstände bei 0^0 C. die Gleichung:

$$76)\quad C_0 = \frac{1}{34{,}5n + 63{,}3(1-n)} + 0{,}3\frac{n(1-n)}{3(1-n)+n},$$

$$= \frac{1}{63{,}3 - 28{,}8n} + 0{,}15\frac{n(1-n)}{1{,}5-n}.$$

Hierin bedeutet n die Volumina des *CuZn*-Metalles in Teilen des Ganzen. Die innere Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle ist gleich Eins gesetzt.

In Fig. 79 ist die nach dieser Gleichung berechnete Kurve dargestellt; die Beobachtungswerte von Haas sind als Kreuze eingetragen. Die Abscissen bedeuten die Volumenprozente *Cu Zn*, die Ordinaten die zugehörigen Widerstände in Ohm.

Um den Temperaturkoeffizienten der reinen *Cu Zn*-Verbindung aufzufinden, bin ich folgendermassen verfahren.

Sind die Temperaturkoeffizienten der beiden mit einander legierten Metalle einander genau gleich und ist $\beta = 0$, so ergiebt sich

$$\frac{1}{A_0} = \frac{\alpha}{C_0 \gamma}$$

als lineare Funktion von n. Sind die beiden Temperaturkoeffizienten einander nicht absolut gleich,



aber doch nur wenig verschieden, ist ferner β nicht völlig = 0, aber doch sehr klein, so wird $\frac{\alpha}{C_0\gamma}$ zwar nicht mehr linear, bildet aber doch eine wenig von der geraden Linie abweichende Kurve, wenn man für α den einen der beiden Temperaturkoeffizienten einsetzt.

Für das reine Kupfer fand Haas im Mittel $\alpha = 0{,}004322$.

Hiernach habe ich aus den Beobachtungswerten von Haas den Ausdruck $\frac{\alpha}{C_0\gamma}$ berechnet und die Werte in Koordinatenpapier eingetragen. Es war hierbei nicht nötig die Abscissen in Volumprozente

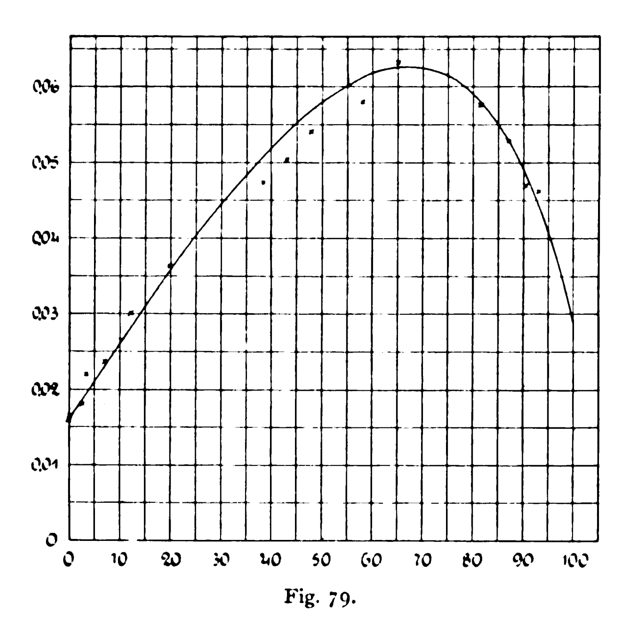


Fig. 79.

CuZn umzurechnen, da die eingetragenen Punkte doch von der geraden Linie abweichen.

In Fig. 80 geben die Kreuze diese Punkte wieder. Wie man sieht, liegen dieselben annähernd auf einem flachen Bogen, dessen Sehne etwa die eingezeichnete gerade Linie bildet. Der Bogen schneidet die Abscisse des reinen *CuZn* (50,6) etwa in der Ordinate 29. Wäre daher der Temperaturkoefficient des *CuZn* gleich dem des reinen Kupfers, so müsste die Zahl 29 der spezifischen Leitfähigkeit des *CuZn* in reziproken Ohm entsprechen. Aus den Widerständen haben wir jedoch gefunden, dass dieselbe 34,5 beträgt (vergl. Formel 76); hieraus geht hervor, dass der Temperaturkoeffizient des reinen *CuZn* grösser ist und

$$0{,}004322 \times \frac{34{,}5}{29} = 0{,}00515$$

beträgt, so dass er denjenigen des Eisens etwa erreicht.

Hiernach ergiebt sich ohne Weiteres der Temperaturkoeffizient der Legierungen aus der bekannten Gleichung

$$77) \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = \frac{\alpha' A_0 + \beta' B_0}{C_0},$$

worin α' der mittlere Temperaturkoeffizient ist. Ist l_1 die Leitfähigkeit des einen Metalles bei 0° C. und l_2 die des zweiten, während α_1 und α_2 die entsprechenden Temperaturkoeffizienten bilden, so ist

$$78) \quad . \quad . \quad . \quad \alpha' = \frac{l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2}{l_1 + l_2}.$$

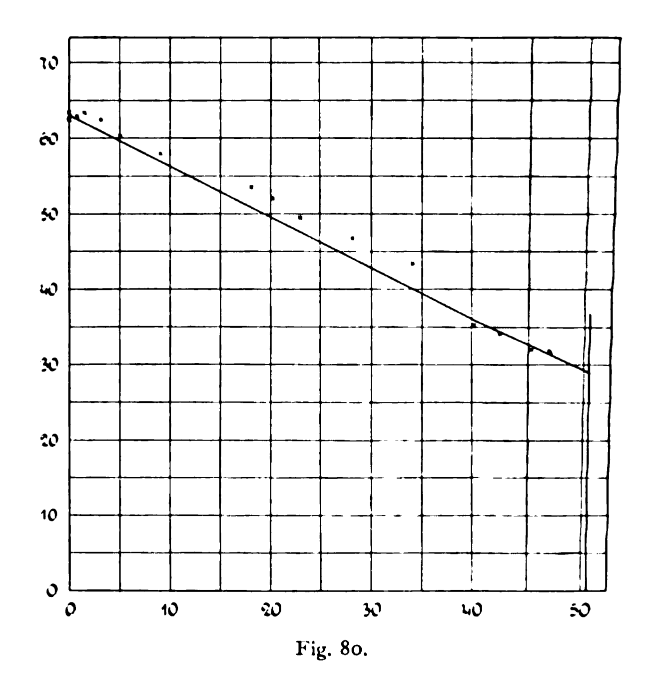


Fig. 80.

Der Wert von β' berechnet sich nach Gleichung 70.

Schon im vorigen Abschnitt fanden wir den Temperaturkoeffizienten der inneren Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle = 0,000669. Dieser Wert ist wahrscheinlich etwas zu gross, da wir den entsprechenden Wert für die Nickelmoleküle gleich Null gesetzt haben, während derselbe immer noch einen kleinen positiven Wert haben dürfte.

Wir tragen dem Rechnung, indem wir ihn hier auf 0,0006 herabsetzen. Wahrscheinlich ist auch diese Zahl noch etwas zu gross. Dann ergiebt sich der Temperaturkoeffizient der inneren Wärmeleitefähigkeit des Kupferzinks ebenfalls als sehr klein, und wir setzen denselben für unsere Zwecke hinreichend genau gleich Null.

Die so gewonnenen Werte von γ sind in Fig. 81 als Kurve eingetragen, während die Beobachtungswerte von Haas als Kreuze eingezeichnet sind.

Wie man sieht lässt die Übereinstimmung unter den vorhandenen Umständen nichts zu wünschen übrig. Die vollständige Formel für die Kupfer-Kupferzinklegierungen lautet demnach:

$$78)\quad C_0(1+\gamma t) = \frac{1}{\dfrac{n}{0{,}029(1+0{,}00515\,t)} + \dfrac{(1-n)}{0{,}0158(1+0{,}00432\,t)}} + \frac{0{,}3}{\dfrac{3}{n} + \dfrac{1+0{,}0006\,t}{1-n}}.$$

Wenn auch noch Abweichungen im Einzelnen zwischen Rechnung und Beobachtung vorhanden

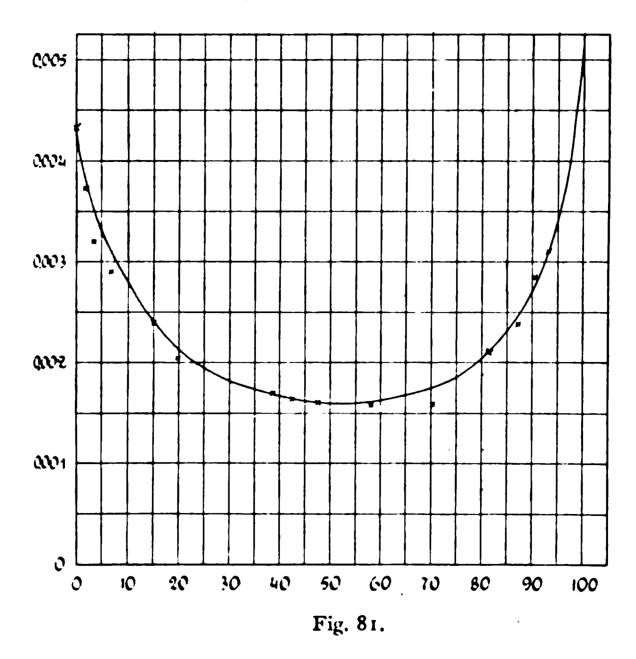


Fig. 81.

sind, so schliessen sich die Beobachtungsdaten im Ganzen doch so vortrefflich den Forderungen der Theorie an, dass ein Zweifel an dem Vorhandensein der Verbindung *CuZn* völlig ausgeschlossen erscheint. Es dürfte hiermit zum ersten Male der Beweis für die Existenz einer Metallverbindung, die schon so lange vermutet wurden, in aller Strenge erbracht sein.

VI. Der Widerstand der reinen Metalle.

Es erübrigt noch eine Bemerkung über den Widerstand der reinen Metalle einschliesslich der reinen Metallverbindungen.

Dieselben enthalten nur eine Sorte von Molekülen; ein Grund für das Auftreten thermoelektrischer Gegenkräfte erscheint daher zunächst nicht vorhanden. Sind aber die Vorstellungen, welche wir uns von dem Zustand eines festen Körpers auf Grund der mechanischen Wärmetheorie zu machen gewohnt sind, richtig, so sind wir gezwungen, das Auftreten des sogenannten Thomsonschen Phänomens, welches dem Peltierschen ganz analog ist, hier anzunehmen.

Ist nämlich die Wärme nichts anderes als eine Bewegung der kleinsten Teile eines Körpers, so geschieht diese Bewegung der Moleküle in einem Gase zwar mehr oder weniger unabhängig von einander; wenigsten kann man sich hier, wo dieselben im allgemeinen frei von einander sind, vorstellen, dass während ein Molekül sich gerade in Ruhe befindet, ein anderes in unmittelbarer Nähe mit höchster Geschwindigkeit an ihm vorüberschiesst. Bei festen Körpern dürfen wir uns aber diese Vorstellung nicht machen. Hier sind die Moleküle nicht frei, sondern irgendwie mit einander verkettet und wenn bei ihnen ähnliche Geschwindigkeiten vorkommen, wie bei Molekülen der gasförmigen Körper, so müssen sie schwingende Bewegungen ausführen, etwa wie die Ähren eines vom Winde bewegten Kornfeldes. Legen wir daher eine gerade Linie durch einen Metallklotz und bestimmen für einen bestimmten Zeitpunkt die Geschwindigkeit der von ihr geschnittenen Moleküle von einem Endpunkte der Linie an, so werden wir die Geschwindigkeit derselben so verteilt finden, dass dieselbe von einem Molekül zum nächsten niemals ausserordentlich verschieden ist, aber doch zu- oder abnimmt, bis ein Maximum resp. die Geschwindigkeit Null erreicht ist. Wir haben also für einen bestimmten Zeitpunkt in unserer Linie stets Molekülgruppen, in welchen die Temperatur nach einer bestimmten Richtung wächst, während sie in der nächsten Gruppe nach derselben Richtung abnimmt. Durchfliesst daher ein elektrischer Strom das Metall, so passiert derselbe stets hinter einander Stellen in denen die Temperatur zu und wieder abnimmt. Damit wird er an den einen Stellen Wärme an den anderen Kälte erzeugen.

Die Wärmebewegungen werden damit durch den Strom verändert. Hört der Strom auf, so stellt sich der natürliche Zustand wieder her, und zwar um so geschwinder, je grösser die Wärmeleitefähigkeit des Metalles ist, d. h. je schneller sich abnorme Temperaturdifferenzen durch Wärmeleitung ausgleichen können. Nun ist, wie es scheint, das Auf-

treten von Temperaturdifferenzen, wie sie hier vorliegen, stets mit dem Auftreten elektromotorischer Kräfte verbunden. So sagt Maxwell*): „Die elektromotorische Kraft von einem Punkte eines Leiters aus homogenem Metall nach einem anderen hängt von der Temperatur dieser Punkte ab, wenn in einem Teile des Leiters eine merkliche Temperaturverschiedenheit stattfindet zwischen Punkten, deren Entfernung innerhalb der Grenzen der molekularen Wirkung liegt." Wir haben uns daher in einem Metallstück bei einer vom absoluten Nullpunkt verschiedenen Temperatur nicht nur schnell wechselnde Temperaturen über die kleinsten Teile zerstreut vorzustellen, sondern auch ebensoviele nach Sinn und Richtung beständig wechselnde elektromotorische Kräfte, deren Summe für jeden durch ein Metallstück gelegten Diameter gleich Null ist. Geht ein elektrischer Strom durch das Metall, so entstehen in jedem Augenblick neue elektromotorische Kräfte, die sich den im natürlichen Zustande vorhandenen superponieren, deren Summe in Richtung des Stromes jedoch nicht gleich Null ist, und die genau denen gleichen, welche wir oben an der Thermosäule studiert haben. Es entsteht so in den reinen Metallen ein scheinbarer Widerstand, in gleicher Weise, wie wir ihn bei der Berührung heterogener Moleküle auftreten sahen. Statt der heterogenen Moleküle haben wir hier Molekülgruppen gleicher Art aber von ansteigender und absteigender Temperatur. An Stelle der inneren Wärmeleitefähigkeit der Moleküle tritt hier die Wärmeleitefähigkeit der Molekülgruppen, das ist die innere Leitefähigkeit des Metalles für Wärme, die wir beobachten.

Wir können daher ohne weiteres die für die Thermosäule gefundene Formel auch hier mit gleichem Recht wie früher anwenden und haben zu setzen

$$79) \quad . \quad r = \frac{n(1-n)}{a(1-n)+bn} \cdot \frac{l}{q} f(T).$$

Hierin ist n offenbar gleich $\frac{1}{2}$ und $a = b$, mithin wird

$$80) \quad . \quad . \quad . \quad r = \frac{1}{4a} \cdot \frac{l}{q} f(T)$$

oder für l und $q = 1$,

$$81) \quad . \quad . \quad . \quad r = \frac{f(T)}{4a},$$

worin a die innere Wärmeleitefähigkeit des Metalles bezeichnet.

*) Maxwell, Die Elektricität, deutsch von Graetz, Braunschweig 1883, S. 140.

Für die Funktion $f(T)$ werden wir aber hier erwarten, dass sie eine andere sei, als wir sie für das sekundäre Glied bestimmten, denn dort hing dieselbe von der Natur der sich berührenden heterogenen Moleküle ab, die an sich mit der Temperatur nicht veränderlich ist. Hier dagegen ist es das verschiedene Temperaturgefälle, welches das Auftreten der elektromotorischen Gegenkräfte bedingt, und das offenbar wieder von der mittleren Temperatur des Metalles abhängig ist.

Für das sekundäre Glied bestimmte sich $f(T)$ leicht nach der Erfahrungsregel von Matthiessen und Vogt. Auch für die reinen Metalle liegt eine solche Erfahrungsregel vor. Lorenz*) hat nämlich gefunden, dass, wenn man mit k_e die Leitungsfähigkeit der Metalle für die Elektricität, mit kw diejenige für die Wärme bezeichnet, die Beziehung gilt

$$82) \quad . \quad . \quad . \quad \frac{kw}{k_e} = \text{Const.} \times T.$$

In unserer Schreibweise

$$83) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad r = \frac{\mu}{4a} T.$$

In diesem Falle bildet μ eine von der Natur des Metalles unabhängige Konstante.**)

Mithin ist

$$84) \quad . \quad . \quad \psi(T)\,\psi'(T) = 0{,}24\,\mu\,T$$

Diese Gleichung wird erfüllt, wenn man setzt

$$85) \quad . \quad . \quad . \quad \psi(T) = \sqrt{0{,}24\,\mu}\;T;$$

$$86) \quad . \quad . \quad . \quad \psi'(T) = \sqrt{0{,}24\,\mu}$$

Mithin wird $\varphi(T)$ für die reinen Metalle nach Gleichung 49:

$$87) \quad . \quad . \quad . \quad \varphi(T) = \sqrt{\frac{\mu}{0{,}24}}.$$

Setzen wir hierin den Wert von μ aus Gleichung 83 ein, so wird

$$88) \quad . \quad . \quad . \quad \varphi(T) = \sqrt{\frac{4ar}{0{,}24\,T}}.$$

Berücksichtigt man ferner, dass der Wärmeaustausch hier nicht bloss in der Richtung des Stromes wie in der Thermosäule, sondern nach allen Seiten stattfindet, so hat man a noch mit 3 zu multiplizieren.

Für das reine Kupfer ist z. B., wenn wir als Länge ein Meter, als Querschnitt ein Quadrat-

*) Lorenz, Wied. Ann. 13, S. 599, 1881.

**) Nach Wiedemann und Franz. Siehe Pogg. Ann. 89, S. 531. 1853.

millimeter als Einheit betrachten, für 0° Cels. oder $T = 273$

$$a = 0{,}0001.$$
$$r = 0{,}016.$$

Mithin wird

$$\varphi(T_0) = 0{,}00054 \text{ Volt}.$$

Diese Grösse ist etwa fünfmal so gross, als die entsprechende elektromotorische Kraft für 1° Temperaturdifferenz, welche wir z. B. an einem Wismuth-Antimon-Element beobachten. Wir befinden uns also mit den von uns angenommenen thermoelektromorischen Kräften innerhalb der Grössenordnung, die diese Kräfte auch für unsere sonstigen Beobachtungen ergeben.

VII. Bemerkungen über die gewöhnlichen thermoelektromotorischen Kräfte.

Wäre $\varphi(T)$ für alle Metalle ein und dieselbe konstante Grösse, nämlich genau 0,00054 Volt, wie es der obigen Annahme entspricht, so würde, wenn wir von der Wirkung der Berührung heterogener Moleküle zunächst absehen, keine thermoelektrische Kraft auftreten können, wenn wir einen aus zwei verschiedenen Drähten zusammengelöteten Ring an einer Lötstelle stärker, als an der anderen erwärmen. Nun aber ergeben alle Beobachtungen nur angenähert gleiche Werte für jene Konstante.

Besonders gross ist die Abweichung für das Eisen.

Weichen aber die Werte für zwei verschiedene Metalle auch nur um einige Prozente von einander ab, so resultiert, wenn diese Konstanten $\varphi(T)'$ und $\varphi(T)''$ sind, bei einer Temperaturdifferenz von 1° der beiden Lötstellen eine thermoelektromotorische Kraft

$$89) \quad . \; . \quad \varphi(T) = \varphi(T)' - \varphi(T)'',$$

welche einen Bruchteil von 310 Mikrovolt beträgt und somit in die Grössenordnung der elektromotorische Kräften vieler Thermokeiten völlig hineinfällt.

Diese elektromotorische Kraft aber ist, wie wir gesehen haben, unabhängig von der mittleren Temperatur der Lötstellen und nur abhängig von der Temperaturdifferenz der beiden.

Man kann daher ohne weiteres die ganze Clausiussche Theorie der Thermoketten auf diese Thermokräfte anwenden.

Aber auch aus der Berührung heterogener Moleküle resultieren thermoelektrische Kräfte von der Form

$$90) \quad . \; . \; . \; . \quad \varphi(T) = \frac{C}{\sqrt{T}},$$

wie wir früher gesehen haben, und wir dürfen annehmen, dass sich diese gerade so wie in den Legierungen den anderen elektromotorischen Kräften einfach superponieren. Die Thermokräfte unserer Beobachtung erhalten also die Form einer Summe, oder, da hier keine richtende Kraft durch den Strom vorhanden ist und deshalb ihr Sinn ebensowohl der entgegengesetzte sein kann, gelegentlich die Form einer Differenz.

Im letzteren Falle nimmt die thermoelektromotorische Kraft für 1° Temperaturdifferenz oder kürzer die spezifische thermoelektrische Kraft π die Form an

$$91) \quad . \; . \; . \quad \pi = C_1 - \frac{C_2}{\sqrt{T}}.$$

Hierin wird $\pi = 0$ für

$$92) \quad . \; . \; . \; . \quad T = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^2.$$

Letzteres ist die sogenannte Neutraltemperatur der Thermoelemente.

So fand Avenarius für Kupfer-Eisen dieselben bei 276°. Bei 20° ist nach Matthiessen die spezifische thermoelektromotorische Kraft gleich 17,6 Mikrovolt. Es ist also für Kupfer-Eisen

$$0 = C_1 - \frac{C_2}{\sqrt{549}} \text{ und}$$
$$17{,}5 = C_1 - \frac{C_2}{\sqrt{293}},$$

woraus für die spezifische thermoelektromotorische Kraft des Kupfer-Eisenelementes in Mikrovolt folgt:

$$93) \quad . \; . \quad \pi = -47{,}3 + \frac{1105}{\sqrt{T}}.$$

Hiernach weicht das Eisen vom Kupfer um etwa 9% von der obigen Regel ab.

Sehr gering ist dagegen die Abweichung beim Kupfersilberelement, für welches die Formel gilt:

$$94) \quad . \; . \; . \quad \pi = +2 + \frac{5{,}36}{\sqrt{T}},$$

so dass die Abweichungen von der obigen Regel hier $^1/_2$% betragen.

Für Kupfer-Zink ergiebt sich:

$$95) \quad . \; . \; . \quad \pi = 24{,}4 - \frac{421}{\sqrt{T}},$$

woraus dann für Silber-Zink folgt:

$$96) \quad . \; . \quad \pi = 22{,}4 - \frac{426{,}36}{\sqrt{T}}, \text{ etc.}$$

Sind die Temperaturen der beiden Lötstellen eines Thermoelementes gleich T_1 und T_2, so ergiebt sich ohne weiteres die thermoelektromotorische Kraft durch Integration aus der spezifischen thermoelektromotorischen Kraft, nämlich

$$\Pi = C_1 (T_2 - T_1) + 2 C_2 (\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})$$

VIII. Zusammenstellung einiger Konstanten.

Setzt man die innere Wärmeleitefähigkeit der Kupfermoleküle bei 0° Cels. gleich 1, so ist nach dem vorigen diese Grösse für

Kupfer	$1 + 0{,}0006\, t^0 C.$
Silber	2,3
Gold	2
Nickel	1,5
Kupferzink	3.

Ferner ist unter der gleichen Bedingung für

Gold-Silber	μ = 0,7407
Kupfer-Gold	„ 0,3717
Kupfer-Nickel . . .	„ 2,42
Kupfer-Kupferzink . .	„ 0,3.

Den spezifischen Widerstand des *CuZn*-Metalles fanden wir gleich 0,029 und den zugehörigen Temperaturkoeffizienten gleich 0,00515.

IX. Aufgaben der Zukunft.

Die Aufgabe, welche die Zukunft zu lösen hat, ergiebt sich nach dem vorigen ziemlich von selbst. Das noch ausserordentlich spärliche Beobachtungsmaterial ist zu ergänzen. Zunächst hat man die einfachen Metalle in möglichster Reinheit darzustellen, zu Legierungen zusammenzuschmelzen, deren Widerstände in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, sowie ihre thermoelektromotorischen Kräfte bei verschiedenen Temperaturen zu messen.

Überall, wo der Kurvenzug der Widerstände und deren Temperaturkoeffizienten Einschnürungen zeigt, sind Metallverbindungen zu vermuten. Man hat dann das Zusammenschmelzen zu wiederholen und den Bedingungen nachzuspüren, unter denen bei gleicher atomistischer Zusammensetzung die kleinsten Widerstände und grössten Temperaturkoeffizienten erzielt werden. Wahrscheinlich wird langes Zusammenschmelzen unter Innehaltung einer ganz bestimmten Temperatur die vollkommensten Resultate erzielen lassen. Dann sind die Verbindungen rein darzustellen und ihre physikalischen und galvanischen Eigenschaften zu studieren.

Über die Metallverbindungen, welche wahrscheinlich technisch von grosser Wichtigkeit werden dürften, mögen noch einige Andeutungen erlaubt sein.

Wenn man in eine saure Lösung von Kupfersulfat getrennt Kupfer und Platin eintaucht, so haben beide zunächst ein verschiedenes Potential in Bezug auf die Flüssigkeit. Berührt man die beiden mit einander, so entsteht ein elektrischer Strom, der jedoch schwächer und schwächer wird, bis beide dasselbe Potential gegen die Flüssigkeit besitzen. Das Kupfer hat hierbei sein Potential nicht geändert, aber das Platin hat sich polarisiert und zeigt jetzt das Potential des Kupfers. Legiert man daher Kupfer mit einem Metall, welches in der elektrischen Spannungsreihe vom Kupfer aus nach der Seite des Platins liegt, und taucht die Legierung in eine Salzlösung, so wird sie die Spannung des Kupfers gegen die Lösung zeigen. Liegt dagegen das mit dem Kupfer legierte Metall nach der anderen Seite, so wird man im allgemeinen die Spannung des letzteren erhalten.

Nun ist bekannt, dass gutes Messing, welches weniger als 50% Zink enthält, in Säuren, welche sonst das Zink lösen, nicht angegriffen wird. Dieses Messing zeigt vielmehr die Spannung des Kupfers. Es geht daraus hervor, dass die Spannung des Kupferzinkmetalles gegen die Säure mindestens dieselbe ist, wie die des Kupfers, wahrscheinlich sich aber mehr derjenigen der Edelmetalle nähert. Die weniger leichte Oxydierbarkeit des Messings an der Luft als die des Kupfers hängt offenbar damit zusammen. Um die Stellung des Kupferzinkmetalles in der Spannungsreihe zu bestimmen, muss man dasselbe rein darstellen, sodass es weder freies Kupfer noch Zink enthält. Die bisher erzielten regellosen Resultate am Messing rühren zweifellos daher, dass man wegen Unbekanntschaft mit den vorliegenden Verhältnissen die nötigen Vorbedingungen für eine möglichst vollkommene *CuZn*-Bildung nicht einzuhalten verstand. Jedenfalls aber zeigt bereits das Gesagte, dass eine Metallverbindung keineswegs die mittlere Eigenschaft ihrer beiden Komponenten besitzt, sondern sich völlig abweichend von diesen verhalten kann. Aus dem Verhalten des Kupferzinkmetalles darf man sogar den Schluss ziehen, dass eine aus unedlen Metallen hergestellte Verbindung gelegentlich sehr wohl die Eigenschaften eines Edelmetalles besitzen mag.

Hierzu mag noch eine merkwürdige, bisher nicht veröffentlichte Beobachtung erwähnt werden.



Wenn man eine Bleischwammplatte in reine verdünnte Schwefelsäure taucht, so findet eine Gasentwickelung nicht statt. Zuweilen hat aber käufliche verdünnte Schwefelsäure die Eigenschaft, dass eine in sie eingetauchte Bleischwammplatte in ihr aufbraust, wie eine Platte Rohzink.

Herr Dr. Kugel, welcher die Erscheinungen zuerst studierte, fand, dass dieselben von direkt nicht nachweisbaren Mengen von Schwermetallen, welche die Säuren verunreinigen, hervorgerufen werden, und dass besonders hier auch Wolfram eine Rolle spielt. Später hat Dr. Lucas die vorliegenden Verhältnisse noch einmal systematisch untersucht und gefunden, dass nur das Platin das sogenannte Nachkochen (Gasentwicklung nach Aufhören des Ladestromes) an den negativen Platten der Bleiakkumulatoren erzeugte, so lange nur ein einziges der zum Versuch herangezogenen Metalle in der Schwefelsäure gelöst wurde. Selbst Silber und Gold erwiesen sich in den geringen Zusatzmengen als unwirksam, ebenso Kupfer und Wolfram für sich allein. Wurde der Säure dagegen das Gemisch einer Lösung von Kupfer und Wolfram zugesetzt, so erfolgte das Aufbrausen der Bleischwammplatten, wenn auch nicht völlig so stark, wie bei Zusatz von Platinlösung. Hier liegt nun die Frage nahe: Scheidet sich vielleicht eine Wolframkupfer- oder eine Bleiwolframkupferverbindung auf den Bleischwammplatten ab, und besitzt dieselbe Eigenschaften ähnlich denen des so kostbaren Platins? Kann man in Gefässen aus solchem Metall ohne Nachteile Schwefelsäure eindampfen?

Giebt es vielleicht Metallverbindungen, welche im reinen Zustande die Elektricität besser leiten, als das reine Silber oder Kupfer?



ÜBER DEN DURCH DIFFUNDIERENDE GASE HERVORGERUFENEN RESTSTROM.

Von *H. Danneel.*

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)

(Schluss.)

§ 2. Versuchsanordnung und Apparate.

ch habe, um diese Gleichung experimentell zu prüfen, Versuche mit Sauerstoff, Wasserstoff und Jod gemacht. Die Versuchsanordnung war so gewählt, dass jederzeit leicht die Spannung des Arbeitselements (Akkumulator) mit einem Clark verglichen und die Empfindlichkeit des Galvanometers bestimmt werden konnte. Der Akkumulator war durch einen Widerstandskasten kurz geschlossen, von dem ich für die Versuche verschiedene Spannungen entnehmen konnte. Die Spannungen wurden nicht gemessen, sondern aus der elektromotorischen Kraft des Akkumulators und den Widerständen berechnet. — Als Bäder wurden Glasgefässe von verschiedenen Formen benutzt, in welche die Elektroden eingeschmolzen waren. Die Figuren 82 u. 83 geben die Formen wieder. Form *a* war in verschiedenen Längen vertreten, *b* diente zu Versuchen mit ganz nahen Elektroden. Bei *E* konnte Gas einströmen, bei *A* wurde eine Wasserstrahlluftpumpe angesetzt, um den Druck im Innern zu variieren. Der Druck wurde an einem an *A* mit angeschlossenen Quecksilberbarometer abgelesen. Um die Konzentration der Gase in der ganzen Flüssigkeit gleichmässig zu erhalten, wurde vor jedem Versuche und während des Leerpumpens kräftig geschüttelt.

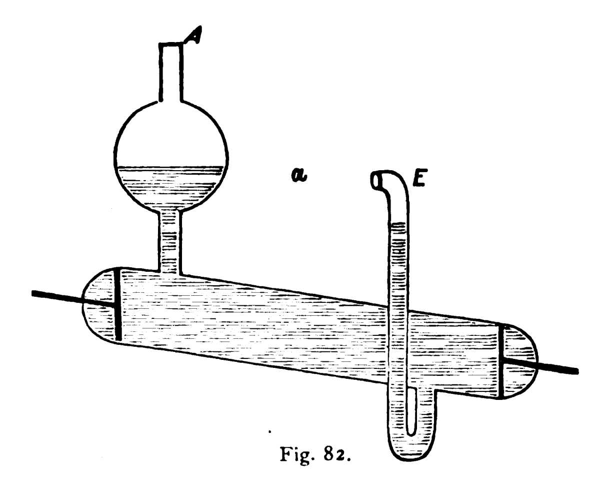


Fig. 82.

Da ich ein sehr empfindliches Szymansky-Galvanometer (1 mm Ausschlag 10^{-8} — 10^{-9} Ampère bei 2,5 m Skalenabstand) von nur 16 Ohm Widerstand bei den meisten Versuchen benutzte und da die untersuchten Ströme zwischen 10^{-6} und



10^{-9} Ampère lagen, so waren die durch die Ungleichheit der Elektroden und Thermoströme hervorgerufenen Störungen recht merklich. Um dieselben möglichst zu eliminieren, kommutierte ich sowohl vor dem Galvanometer, als auch, wenn der Strom konstant geworden war, den Hauptstrom. Die so erhaltenen Werte wurden je nach dem Sinne des Ausschlages addiert oder subtrahiert und durch 4 dividiert, um den einfachen Ausschlag zu erhalten. Da die Thermoströme oft die zu messenden Ströme übertrafen, da ausserdem die Polarisation durch Gase fortwährenden Veränderungen unterworfen ist (Erschütterungen etc.), so sind die Messungen recht schwierig.

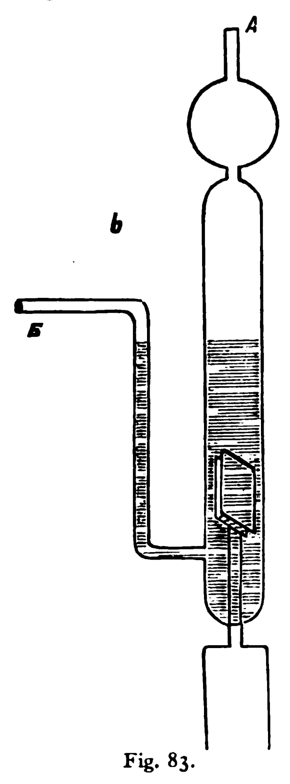


Fig. 83.

§ 3. Versuche mit Wasserstoff.

Zunächst sei die Rechnung für dieses Gas spezialisiert. — D für Wasserstoff ist von Hüfner[1]) zu 4 bestimmt worden; der Temperaturkoeffizient ist zwar recht gross, aber unbekannt; aus der Nichtberücksichtigung dieses Koeffizienten erklären sich vielleicht die später aufgeführten Abweichungen von Theorie und Beobachtung zum Teil. m ist $= 1$, $n = 2$, da der Transport der Elektricität hier durch die H_2-Moleküle veranlasst wird, $\frac{RT}{2}$ mal dem Briggh'schen Modulus ist für 294^0, bei welcher Temperatur die Messungen zumeist durchgeführt wurden, gleich 0,0291. Wir erhalten so nach Gleichung [11]

$$i = \frac{4 \cdot c_0 \cdot 2}{86400 \cdot 0{,}000104} \cdot \frac{p \cdot q}{760 \cdot l} \cdot \frac{\mathrm{N}\log \frac{E}{0{,}0291} - 1}{\mathrm{N}\log \frac{E}{0{,}0291} + 1}.$$

1 Liter Wasser löst bei Atmosphärendruck 0,002 g H_2 bei 0^0 ebenso wie bei 20^0, 1 ccm also $2 \cdot 10^{-6} = c_0$.

[1]) W. A. 60, 134 (1897).

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung ein, so erhalten wir

$$i = \frac{q}{l} \cdot \frac{p}{760} \cdot 1{,}778 \cdot 10^{-6} \frac{a-1}{a+1},$$

wo $a = \mathrm{N}\log \frac{E}{0{,}0291}$ ist.

Aus der Gleichung kann man sehen, dass der Reststrom, abgegesehen von der Grösse des Diffusionsgefässes, zunächst direkt proportional dem Druck ist, dass zweitens die Kurve (E Abscisse, i Ordinate) zuerst steil ansteigt, sich immer mehr verflacht und zuletzt einer Parallelen zur Abscisse asymptotisch sich nähert. Schon bei elektromotorischen Kräften von 0,07 Volt ist $\frac{di}{dE}$ nahezu gleich Null.

Ich habe eine grosse Anzahl Versuche mit drei verschiedenen Bädern gemacht, die zunächst gar nicht untereinander und mit der Theorie stimmten. Bei Anwendung von unplatinierten Elektroden ist es mir überhaupt nicht gelungen, brauchbare Tabellen zu erhalten. Es scheint, als ob bei denselben die Ungleichheiten der Elektrodenoberflächen, sowie die dadurch bedingten Verschiedenheiten in der Okklusionsfähigkeit des Platins für Gase sehr grossen Einfluss ausüben. Die erhaltenen Werte waren alle mehr oder weniger zu klein. Dies ist vermutlich durch passive Widerstände an den Elektroden zu erklären, die die Sättigung der Elektroden verhindern, und so die Diffusion herabdrücken.

Erst als ich mit sorgfältig platinierten Elektroden arbeitete, die tagelang in Schwefelsäure unter Kurzschluss gelegen hatten, und meine Versuchsanordnung so wählte, dass der Einfluss der Thermoströme möglichst eliminiert wurde, habe ich einigermassen brauchbare, d. h. untereinander übereinstimmende Zahlen bekommen können. Hier zeigten sich die Restströme jedoch im allgemeinen viel grösser als die Theorie es fordert. Sie nahmen sehr langsam ab und war bei grossen Elektrodenabständen überhaupt nach mehreren Tagen noch keine Konstanz zu erreichen. Jedoch zeigte sich bei den verschiedenen Badlängen, dass der Theorie folgend der Differentialquotient $\frac{di}{dE}$ mit steigender elektromotorischer Kraft abnahm, ebenso eine sichtbare Abhängigkeit des Reststroms vom Druck.

In den folgenden Tabellen bedeutet i ber. den nach der Theorie berechneten, i beob. den beobachteten Reststrom, beide in absolutem Mass ge-

messen (= 10 i Amp.). In der Tabelle für das mittlere Widerstandsgefäss sind einige an verschiedenen Tagen gemachte Beobachtungen zusammengestellt, um zu zeigen, innerhalb welcher Grenzen der Reststrom eine definierte Grösse ist. E bedeutet die von aussen am Widerstandsgefäss wirkende Spannung.

I. Elektrodengrösse q = 1,95 qcm. Elektrodenabstand l = 0,1 cm. p = 760 mm Quecksilber.

E	i ber.	i beob.	$\frac{i \text{ beob.}}{i \text{ ber.}}$	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ ber.	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ beob.
0,001	1,372·10^{-6}				
0,002	2,71	8,4·10^{-6}	3,1		
0,003	4,09	10,0	2,45	1,38·10^{-3}	1,6·10^{-3}
0,004	5,44	15,6	2,87	1,35	5,6
0,005	6,77	20,1	2,96	1,33	4,5
0,006	8,07	23,9	2,96	1,30	3,8
0,007	9,36	28,5	3,04	1,29	4,6
0,008	10,6	32,0	3,02	1,24	3,5
0,01	13,04	42,3	3,25	1,18	5,1
0,02	22,85	65,8	2,88	0,98	2,35
0,03	28,65	91,6	3,19	0,58	2,58
0,04	31,8	91,5	2,87	0,315	—0,01
0,05	33,35	96,5	2,90	0,155	+0,5
0,06	34,05	102,0	3,00	0,07	0,55
0,07	34,3	103,5	3,02	0,025	0,15
0,08	34,5	105,5	3,06	0,02	0,2

Aus beiden Tabellen I und II sieht man übereinstimmend, dass der Forderung der Theorie gemäss $\frac{di}{dE}$ mit wachsender Spannung fällt, und zwar so, dass es schon bei 0,07 — 0,1 Volt dem Werte Null sehr nahe kommt. Auffallend ist es, dass bei beiden Widerstandsgefässen der beobachtete Strom ca. dreimal so gross ist, und dass dieser Faktor bei den verschiedenen elektromotorischen Kräften annähernd konstant zu sein scheint. Es ist daraus zu schliessen, dass der Reststrom im allgemeinen der Theorie folgt, dass in derselben jedoch noch Faktoren unberücksichtigt geblieben sind, dessen Natur man nicht kennt.

II. Elektrodengrösse 2,546 qcm = q. Elektrodenabstand 9,73 cm = l. p = 760 mm Hg.

E	i ber.	i beob.	$\frac{i \text{ beob.}}{i \text{ ber.}}$	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ ber.	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ beob.
0,001	0,18·10^{-7}	0,62 0,56 0,56 0,68 } 0,605·10^{-7}	3,37		
0,002	0,364	1,2 1,18 1,33 } 1,24·10^{-7}	3,41	1,84·10^{-5}	6,35·10^{-5}
0,004	0,73	2,1 1,86 2,63 2,15 } 2,2·10^{-7}	3,02	1,83	4,8
0,008	1,42	3,52 3,52 } 3,52·10^{-7}	2,48	1,72	3,3
0,01	1,75	4,35 5,4 4,32 4,23 } 4,58·10^{-7}	2,62	1,65	5,3
0,02	3,07	7,8·10^{-7}	2,54	1,35	3,22
0,03	3,85	9,4	2,42	0,78	1,6
0,05	4,46	13,0	2,92	0,31	1,8
0,06	4,57	13,5	2,96	0,11	0,5
0,07	4,61	13,4	2,91	0,04	—0,1

Ungleich schlechter als in den mitgeteilten Tabellen, stimmen die in einem Bade von 26 cm Länge gemachten Beobachtungen mit der Theorie. Folgende Tabelle giebt einige Zahlen; die Beobachtungsdauer betrug hier mehrere Tage, ohne dass eine Konstanz zu erreichen war. Die beobachteten

III. Elektrodengrösse 2,55 qcm = q. Elektrodenlänge 26 cm = l. p = 760.

E	i ber.	i beobachtet nach 24 St.	i beobachtet nach 4 Tagen	$\frac{\text{beob. (II)}}{\text{ber.}}$	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ ber.	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ beob. (II)
0,001	6,91 · 10^{-9}	4,5 · 10^{-7}	3,1 · 10^{-7}	45		
0,004	27,4	21,6	13,3	48,5	68,3·10^{-6}	34,0 · 10^{-4}
0,008	53,3	37,0	14,6	27,3	65	3,2
0,01	65,7	45,2	23,0	35	62	3,2
0,02	115,6	90	50,3	43,5	49,9	2,73
0,03	144,3	110	63,4	44	28,7	1,3
0,06	171,6	134	70	40,8	9,1	2,6

Werte sind etwa 50mal so gross als die berechneten. In der Dauer von 24 Stunden bis zu 4 Tagen war zwar noch ein recht bemerkbarer Abfall zu konstatieren, doch fand derselbe so langsam statt, dass ein Zurückgehen des Reststroms bis auf den dreifachen Wert der durch die Theorie geforderten Reststromgrösse, wie bei den anderen Widerstandsgefässen, erst in sehr langer Zeit zu erwarten war. Man sieht, dass auch hier $\frac{di}{dE}$ abnimmt, aber nicht in dem Masse, wie die Theorie es fordert.

Versuche, um zu sehen, ob der Reststrom der Theorie gemäss mit dem Druck des Gases über der Flüssigkeit abnehme, liessen ein deutliches Vorhandensein dieser Erscheinung wahrnehmen, jedoch war keine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie zu erreichen. Am wenigsten nahm der Reststrom bei kleinem Elektrodenabstand ab. Aus den vielen ausgeführten Versuchen, die auch nicht allzugut untereinander übereinstimmten, möge hier ein herausgegriffenes Beispiel angeführt sein, welches mit der Spannung von 0,01 Volt in dem mittelgrossen Widerstandsgefäss erhalten ist. h bedeutet den Druck des Wasserstoffs in mm Quecksilber nach Abzug des Druckes des Wasserdampfes bei 20°.

IV.

h	ber.	beob.
744	$1{,}71 \cdot 10^{-7}$	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$
373	0.878 „	4,1 „
17,5	0,078 „	1,3 „

§ 4. Versuche mit Sauerstoff.

Die Berechnung gestaltet sich folgendermassen: Für Sauerstoff ist $m = 8$, $n = 4$, $\frac{RT}{n} = 0{,}0145$, c_0 bei $0^0 = 5{,}9 \cdot 10^{-5}$, bei $20^0 = 4{,}1 \cdot 10^{-5}$; $D = 1{,}62$. Die Zahlen für c_0 sind den Tabellen in Kohlrausch' Leitfaden entnommen, der Wert für D ist von Hüfner[1]) bestimmt worden. Setzen wir diese Werte in Gleichung [12] ein, so erhalten wir:

$$i = \frac{1{,}62 \cdot 2 \cdot 4{,}1 \cdot 10^{-5}}{86400 \cdot 0{,}000832} \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{q}{l} \cdot \frac{a-1}{a+1}$$

$$a \text{ ist } = \text{N}\log \frac{E}{0{,}0145}$$

$$i = 1{,}85 \cdot 10^{-6} \frac{a-1}{a+1} \cdot \frac{q}{l} \cdot \frac{p}{760}.$$

Da hier der Divisor von E kleiner ist als beim Wasserstoff, so wird hier der Einfluss des Faktors $\frac{a-1}{a+1}$ viel früher verschwinden als dort. Rechnet man die Tabelle für die verschiedenen Werte von E aus, so findet man, dass $\frac{di}{dE}$ schon bei 0,03 nahe Null wird, während er es bei Wasserstoff erst bei 0,08 Volt wurde.

Versuche wurden bei 1 und $^1/_5$ Atmosphärendruck angestellt. In dem 26 cm langen Bade waren auch hier die Restströme um 1 bis 2 Zehnerpotenzen zu gross, was vermutlich zum Teil seinen Grund in der langen Dauer des Einstellens des Konzentrationsgefälles hat. Die Tabelle V zeigt die Ergebnisse für das mittlere Widerstandsgefäss.

In derselben enthalten die ersten vier Kolumnen die berechneten und beobachteten Werte für i, die zwei nächsten das Verhältnis beider, die vier folgenden die Werte des Differentialquotienten, die letzte das Verhältnis des bei 1 Atmosphäre zu dem bei $^1/_5$ Atmosphäre beobachteten Stroms, welches der Theorie nach gleich 5 sein sollte.

Der Absolutwert des beobachteten Reststroms ist wiederum um 2—3mal so gross als der des berechneten. Der Differentialquotient wird der Theorie entsprechend schon bei 0,03 Volt sehr klein.

Aus der Ähnlichkeit des Verlaufs der beobachteten mit den berechneten Kurven geht unzweifelhaft hervor, dass der Reststrom durch die diffundierenden Gase unterhalten wird. Dasselbe lässt sich aus der deutlichen Abhängigkeit des Reststroms vom Druck schliessen. Der Umstand aber, dass die Restströme überall zu gross gefunden wurden, lässt schliessen, dass Vorgänge eingreifen, deren Natur unbekannt ist. Es ist möglich, dass nach sehr langer Beobachtungsdauer der Strom annähernd den theoretischen Wert annimmt; diese lange Zeitdauer kann ausser von der Langsamkeit, mit der sich das Konzentrationsgefälle einstellt, noch daher rühren, dass das Platin die okkludierten Gase sehr langsam abgiebt, welche dann noch fortdauernd depolarisierend wirken können. Die ungenaue Kenntnis des Diffusionskoeffizienten der Gase in verdünnter Schwefelsäure, sowie seines Temperaturkoeffizienten kann ebenfalls eine Erhöhung des Reststroms erklären. Es ist sehr wohl denkbar, dass ein Zusammenwirken dieser Faktoren eine solche Erhöhung des Reststroms bedingen kann, wie sie beobachtet wurde. Der Umstand, dass bei allen Versuchen annähernd diese Erhöhung dieselbe ist,

[1]) W. A. 60, 134 (1897).



V. Elektrodenfläche $q = 2{,}546$. Elektrodenabstand $l = 9{,}73$.

E	Reststrom $p = 152$ mm ber.	Reststrom $p = 152$ mm beob.	Reststrom $p = 760$ mm ber.	Reststrom $p = 760$ mm beob.	beob./ber. $p = 152$	beob./ber. $p = 760$	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ $p = 152$ ber.	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ $p = 152$ beob.	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ $p = 760$ ber.	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$ $p = 760$ beob.	$\frac{i_{760}}{i_{152}}$
0,001	$0{,}766 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	$3{,}83 \cdot 10^{-8}$	$7{,}3 \cdot 10^{-8}$	3,00	1,9	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	$16{,}0 \cdot 10^{-6}$	$37{,}9 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$	3,17
0,002	1,524	3,9	7,62	9,6	2,56	1,26	7,0	32,9	37,0	56,0	2,46
0,003	2,22		11,3	15,2		1,34	7,8		36,0	156,0	
0,004	3,0	10,48	14,9	30,8	3,5	2,07	6,5	2,2	33,0	105,0	2,94
0,005			18,2	41,3		2,27			32,5	24,0	
0,006	4,29	10,7	21,45	43,7	2,5	2,03	5,7	11,5	28,5	42,0	4,1
0,008	5,43	13,0	27,15	52,0	2,4	1,92	4,5	4,5	19,2	— 1,0	4,0
0,01	6,4	13,9	32	51,8	2,17	1,62	3,3	11,1	15,5	43,0	3,66
0,015	8,05	19,5	40,25	73,2	2,43	1,82	1,4	5,6	7,1	54,0	3,75
0,02	8,76	22,3	43,8	100,3	2,55	2,35	0,8	0,26	3,9	7,0	4,62
0,04	9,54		47,7	107,4		2,26	0,1		0,5	9,0	
0,05	9,64	23,1	48,2		2,4		0,03	1,11	0,15		
0,06	9,67		48,35	116,3		2,4	0		0	16,0	
0,07	9,67		48,35	132,4		2,75	0		0	8,0	
0,08	9,67	26,3	48,35	140,0	2,72	2,9					5,32

und dass bei den verschiedensten Versuchsbedingungen der beobachtete Reststrom wenigstens in derselben Grössenordnung liegt, die die Theorie angiebt, lässt vermuten, dass die Theorie im Prinzip den thatsächlichen Verhältnissen entspricht. — (Jedenfalls sind die hier beobachteten Restströme so klein, dass sie die grossen Fehler der Analysen [Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 156] nicht erklären können. Berücksichtigt man jedoch, dass bei den dort angewandten elektromotorischen Kräften schon eine Wasserzersetzung stattfindet, wie oben schon angedeutet, und dass infolgedessen die Elektroden mit verschiedenen Gasen beladen sind, die sich entgegendiffundieren und depolarisieren, so ist die ausserordentliche Vergrösserung des Reststroms wohl erklärlich.)

Die vorstehenden Betrachtungen bezogen sich auf geringe Konzentrationen des diffundierenden und depolarisierenden Stoffes. Ist die Konzentration desselben gross genug, so wird immer in der Nähe der Elektrode, an welche durch den Strom diejenigen Ionen geführt werden, mit denen der gelöste Stoff eine chemische Reaktion eingehen kann, genügend Stoff vorhanden sein, um die Konzentrationsverschiebung sofort durch Diffusion wieder auszugleichen. Mit anderen Worten, $\frac{c_2}{c_1}$ muss nahe gleich 1 sein, sein natürlicher Logarithmus also gleich 0, folglich

$$E = i \cdot w;$$

d. h., der Strom gehorcht dem Ohm'schen Gesetz, und die Elektroden werden nicht polarisiert.

Da von den Gasen so konzentrierte Lösungen nicht ohne umständliche Vorrichtungen zu erhalten sind, so habe ich einige Versuche mit Jod angestellt.

§ 5. Versuche mit Jod.

Bekanntlich vermag Jodkalium in wässeriger Lösung eine grosse Menge Jod zu binden. Diese Eigenschaft des *JK* benutzte ich, um konzentrierte Jodlösungen herzustellen, in der Voraussicht, dass das Jod, welches an *JK* gebunden ist, ebenso stark depolarisierend wirkt als freies Jod. Zu unten angeführtem Versuche wurden 4,14 g *KJ* in 250 ccm H_2O gelöst, und die Lösung mit Jod gesättigt. Ich erhielt so eine 1,66 prozentige *KJ*-Lösung und eine etwa 1 prozentige Jodlösung (nach einer Tabelle aus Dammers Chemie extrapoliert). c_0 war also etwa gleich 10^{-2}. Die mit dieser Lösung in dem mittleren Widerstandsgefäss erhaltene Tabelle zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Forderung der Formel $E = i \cdot w$.

E	i	$\frac{E}{i}$	$\frac{\Delta i}{\Delta E}$
0,001	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	357	
0,002	5,33	375	2,53
0,003	8,13	396	2,8
0,004	10,87	368	2,74
0,005	—	—	2,69
0,006	16,25	369	
0,008	20,5	390	2,13
0,01	24,8	403	2,15
0,02	47,7	420	2,29
0,03	73,7	408	2,60
0,04	118,7	337	4,5
0,05	133,4	375	1,57
0,07	190,0	369	2,83

Mittelwert $378{,}3 = \frac{E}{i} = W.$

Der Widerstand der Zelle wurde mit Wechselstrom nach Kohlrausch zu 382 bestimmt. i ist hier nach Ampère zu zählen. Eine Versuchsreihe mit $c_0 = 0{,}001$ zeigte ebenfalls noch Konstanz der Differentialquotienten $\frac{di}{dE}$. Solche, an einem nichtleitenden, aber depolarisierenden Stoff konzentrierte Lösungen verhalten sich also ganz wie metallische Leiter, insofern die Stromleitung nach dem Ohm'schen Gesetz erfolgt und keine merkbare Veränderung des Leiters hervorbringt.

Messungen mit sehr verdünnten Jodlösungen haben bisher keine brauchbaren Werte ergeben. Wegen des hohen Äquivalentgewichtes des Jod und seines ausserordentlich kleinen Diffusionskoeffizienten (von v. Euler nach freundl. persönlicher Mitteilung vorläufig zu ca. 0,3 bestimmt), werden die Restströme ausserordentlich klein.

Zusammenfassung: Einer auf der Fick'schen Diffusionsgleichung und der Nernst'schen Formel basierenden Theorie zur Berechnung der durch diffundierende und depolarisierende Stoffe unterhaltenen Restströme gehorchen dieselben in Bezug auf die Abhängigkeit des Stroms von der elektromotorischen Kraft und von der Konzentration des gelösten Stoffes. Die Absolutwerte sind jedoch im allgemeinen grösser, als die von der Theorie geforderten. Es scheinen sich bei der Herstellung des Gleichgewichts zwischen gelösten und vom Platin okkludierten Gasen passive Widerstände noch unaufgeklärter Natur geltend zu machen. Ist die Lösung an dem nichtleitenden, aber depolarisierenden Stoff konzentriert, so ist sie unpolarisierbar, fast wie ein metallischer Leiter.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und mit der freundlichen Unterstützung von Herrn Prof. Nernst ausgeführt, wofür ich ihm herzlichst danke.



EINE NOCH UNAUSGENUTZTE GROSSE WASSERKRAFT IN NORWEGEN.

Bei der wachsenden Erkenntnis des Wertes der in unseren Flussläufen und anderen Wasservorräten verfügbaren Energiemengen werden die wirklich grossen der bis jetzt bekannten Akkumulatoren dieser Art zwar bald vergriffen sein, es werden uns aber andererseits während der nächsten Jahre noch viele Plätze namhaft gemacht werden, deren Bedeutung bisher vollständig übersehen war. Zu den in der Elektrotechnik und elektrochemischen Industrie schon längst bekannten Namen, wie Neuhausen, Niagara, Vallorbes, Mansbo, Trollhättan, Rheinfelden, trat in neuerer Zeit Massena am St. Lorenz mit dem stattlichen Attribut von 75000 P. S., während bei Sarpsfos in Norwegen etwas weniger geräuschvoll aber schon seit längerer Zeit die Kellner Partington Co. mit der Nutzbarmachung von 10000 P. S. und die Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co. mit der Fassung von etwa 20000 P. S. beschäftigt sind.

Unser norwegischer Berichterstatter macht uns nun auf eine noch freie Wasserkraft aufmerksam, welche in Bezug auf ihre ungemein günstige Lage den meisten der bisher genannten Kräfte gegenüber höchst beachtenswerte Vorzüge besitzt. Sie ist annähernd so gross, wie die bei Sarpsfos. Bei einem vorhandenen Gefälle von 50 m, wird sie sich auf etwa 30000 P. S. bringen lassen. Ihre Lage unmittelbar am Meere bei dem als Verladeplatz bekannten und für tiefgehende Ozeandampfer zugänglichen Flekke-Fjord hat vor den bei Sarpsfos und Trollhättan bereits benutzten Kraftcentren den wesentlichen Vorteil, dass alle Eisenbahnfrachten in Wegfall kommen. Diese betragen z. B. für Trollhättan, in einer Entfernung von 75 km von Gothen-



burg 2,5 Kronen per 1000 kg. Es bedarf keiner grossen Berechnung, dass allein diese Ausgaben, wenn kapitalisiert, einem höheren Werte entsprechen als der Preis für die Wasserkraft, ihre Fassung und Unterhaltung beträgt.

Ein Blick auf die beigefügte Karte, in welcher der Punkt 1 die Lage von Trollhättan, Punkt 2 diejenige von Sarpsfos und Punkt 3 diejenige des Wasserfalles von Flekke-Fjord kennzeichnet, muss uns sofort belehren, wie bequem für den Bezug und Versand von bezw. nach Deutschland, Holland, Belgien, Frankreich und den britischen Inseln gerade der dritte Punkt gelegen ist.

Es sei noch bemerkt, dass neben dem Falle leicht zugängliche und geräumige Bauplätze für ausgedehnte Anlagen verfügbar sind.

Es sollte uns freuen, wenn wir durch diese Notiz der deutschen elektrochemischen Industrie eine neue, gerade von Deutschland aus so bequem zu erreichende Kraftquelle nachgewiesen hätten.

Fig. 84.
1. Trollhättan. 2. Sarpsfos. 3. Wasserfall bei Flekke-Fjord.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die Selbstaufzeichnung elektrischer Ströme auf elektrolytischem Wege. P. Grützner, Elektroch. Ztschr. IV, 97—112 (1897). Verf. benutzt zur Aufzeichnung zwei in einem Ebenholzstift isoliert zusammengefasste Elektroden aus Messingdrähten, die in einen etwas federnden Platiniridiumdraht auslaufen. Die Platinspitzen schleifen auf einer sich gleichmässig drehenden Rolle (Kymographium), die mit angefeuchtetem Jodkaliumstärkepapier beklebt ist. Die Anode macht dunkelblaue Striche, die je nach der Stärke des Stromes dunkler und breiter sind. Hiernach kann man bei einiger Übung den Verlauf der Stromphasen sehr gut sehen. Verf. veröffentlicht sehr viele

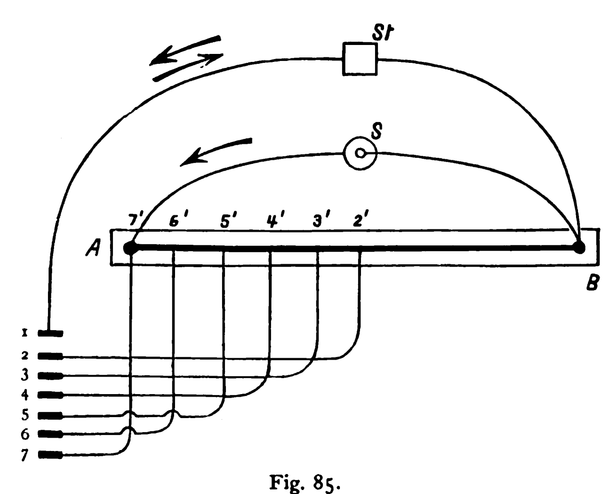
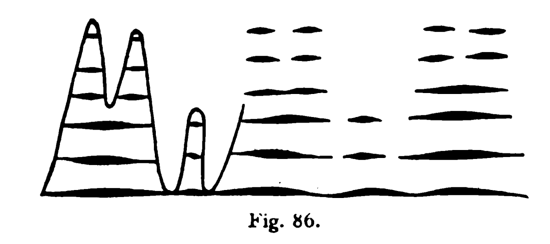


Fig. 85.

Zeichnungen, besonders von Stöhrer'schen Wechselstrommaschinen, die den Verlauf der Stromkurven sehr gut zu beurteilen gestatten, und die Brauchbarkeit der Methode beweisen. Auf eine sinnreiche Weise hat Verf. in Anlehnung an eine von Janet (Comptes rend. April und Juli 1894) angegebene Methode die Kurven eines von einer Stöhrerschen Maschine gegebenen Wechselstromes direkt aufgezeichnet. Beim Wechselstrom im allgemeinen werden die beiden Elektroden abwechselnd zeichnen. Schaltet man jedoch einen Gleichstrom dagegen, so wird je nach Grösse desselben die eine Elektrode länger, die andere kürzer zeichnen. Dies benutzt Verf. mit folgender Versuchsanordnung (Fig. 85). Die Elektroden (2—7) schleifen auf dem rotierenden Cylinder. 1 und das Ende *B* eines Widerstandes *AB* sind an den Stöhrer angeschlossen, *A* und *B* zugleich an eine Gleichstromquelle *S*. Der Widerstand besteht aus einer Holzrinne, die mit einem aus konzentrierter Zinksulfatlösung und Thon angerührten steifen Brei ausgestrichen ist. In den Brei werden zur Entnahme von verschiedenen Spannungen des Gleichstromes amalgamierte Zinkplatten (2'—7') gesteckt, die mit den 6 schleifenden Elektroden verbunden sind. — Lässt man die Elektroden schreiben, ohne dass die Stöhrermaschine läuft, so zeichnen 2—7 parallele aber nach oben hin feiner werdende Linien, setzt man die Maschine dann in Bewegung, so werden 2—7 in Absätzen zeichnen, und zwar um so kürzere Linien, je kleiner die von *S* gelieferte Gegenspannung ist. Da nun bei der Stöhrermaschine jede Phase noch eine Unterbrechung erleidet, so erhält man folgende Zeichnung (schematisch Fig. 86),


Fig. 86.

falls die Widerstände so abgepasst sind, dass zwischen 1 und 7 der Gleichstrom den Wechselstrom zu einem unterbrochenen Gleichstrom kompensiert, d. h. die Minima der Stromkurve die Nulllinie tangieren. H. D.

Elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen. W. Nernst, Berl. Ber. **30**, 1547—1563 (1897). Ein Referat über die Elektrolyse vom Standpunkt der Dissociationstheorie und der osmotischen Theorie der Stromerzeugung. Neu sind in dem Referat eine Erklärung des von Le Blanc auf Übersättigung der abgeschiedenen Gase an den Elektroden zurückgeführten Unterschiedes zwischen der Zersetzungsspannung des Wassers, 1,68 V. und der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette 1,08 V., sowie die Beobachtungen, die zu dieser Erklärung geführt haben. Da letztere demnächst in der Dissertation von Herrn Glaser ausführlicher erscheinen sollen, sei hier nur kurz darauf eingegangen. Durch Gegenüberstellung einer leicht und einer sehr schwer zu polarisierenden Elektrode (Platinspitze und Platinblech) in der Le Blanc'schen Versuchsanordnung (Ermittelung der Kurve Spannung-Strom), lässt

sich eine gesonderte Beobachtung der an der Anode und Kathode sich abspielenden Prozesse ermöglichen. Wird z. B. die Spitze zur Kathode gemacht, so zeigt sich in der Kurve, Strom-Ordinate, Spannung-Abscisse, bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure bei 1,08 ein Knick. Da in dieser Lösung nur H-Ionen vorhanden sind, muss dieser Knick das Entweichen der H-Ionen anzeigen. Bei der Elektrolyse von Kalilauge zeigt sich ein schwacher Knick bei 1,08 Volt, entsprechend dem Vorhandensein von H-Ionen aus dem dissociierten Wasser und ein zweiter starker Knick bei 1,4 Volt, wo die K-Ionen entladen zu werden scheinen. Ist die Spitze Anode, so zeigt die Kurve für KOH bei 1,08 und 1,68 Volt einen Knick ($\overset{=}{O}$- und $\overline{OH}$-Ionen), diejenige für H_2SO_4 dagegen Knicke bei 1,08 (für $\overset{=}{O}$), 1,68 (für $\overline{OH}$), 1,9 (für $\overset{=}{SO_4}$) 2,6 für ($\overline{HSO_4}$). Der Knick bei 1,08 für das $\overset{=}{O}$-Ion zwingt zur Annahme, dass das Wasser als zweibasische Säure aufzufassen, und demgemäss nicht nur nach der Formel $H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$, sondern auch nach der Formel $H_2O = 2\overset{+}{H} + \overset{=}{O}$ dissociiert ist, wenn auch in sehr geringem Grade.

Zersetzungsspannungen für Normalkonzentration der Ionen.

Kationen	Anionen
$\overset{+}{Ag} = -0,78$	$\overset{-}{J} = 0,52$
$\overset{++}{Cu} = -0,34$	$\overset{-}{Br} = 0,94$
$\overset{+}{H} = 0,0$	$\overset{--}{O} = 1,08$
$\overset{++}{Pb} = +0,17$	$\overset{-}{Cl} = 1,31$
$\overset{++}{Cd} = +0,38$	$\overset{-}{OH} = 1,68$
$\overset{++}{Zn} = +0,74$	$\overset{--}{SO_4} = 1,9$
	$\overset{-}{HSO_4} = 2,6$

Die Werte von $\overset{--}{O}$ und $\overset{-}{OH}$ beziehen sich auf normale Konzentration der Wasserstoffionen. — Aus dieser Tabelle können wir eine Reihe von Zersetzungsspannungen sofort angeben, z. B.

$$ZnBr_2 = 0,94 + 0,74 = 1,68.$$

Ein wichtiger Schluss ist ferner, dass bei 1,08 Volt eine Wasserzersetzung stattfindet, die aber wegen der sehr geringen Konzentrationen der $\overset{--}{O}$-Ionen sehr gering ist, und sofort durch Diffusion etc. unter gewöhnlichen Verhältnissen wieder rückgängig gemacht wird. Erst wenn in sehr viel grösserer Anzahl vorhandene Ionen in den Stand gesetzt werden, ihre Ladung abzugeben, beobachtet man eine starke Zersetzung (z. B. bei 1,95 in verdünnter Schwefelsäure, bei welcher Spannung sich die $\overset{--}{SO_4}$-Ionen abscheiden). — Eine Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz erhöht die Werte der Zersetzungsspannungen um $\frac{0,058}{n}$ Volt (n Zahl der Ladungen des Ions). H. D.

Ein Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen einiger Alaune. H. C. Jones und E. Mackay, Am. chem. Journ. **19**, 83—118 (1897). Nach einer kurzen Einleitung über die verschiedenen Methoden, die bisher angewandt wurden, um eine Entscheidung zu treffen, ob man es mit einem „komplexen Salz" oder einem „Doppelsalz" zu thun hat, d. h. ob dasselbe in wässeriger Lösung in ein einfaches und ein komplexes Ion zerfällt, oder ganz in seine Bestandteile (mehrere einfache Ionen), beschreiben Verf. eigene Versuche: Messungen der Leitfähigkeit einiger Alaune und Vergleich derselben mit der Leitfähigkeit der Komponenten. — Die Leitfähigkeiten der in sorgfältig destilliertem Wasser gelösten Substanzen (Leitfähigkeit des Wassers 1,5 bis $2 \cdot 10^{-6}$ Hg-Einheiten) wurden nach Kohlrausch gemessen. Temperatur (durch Thermostaten konstant gehalten) 25° C. Verf. geben Tabellen der Molekularleitfähigkeit bei 15 und 25° von Lösungen verschiedener Konzentration von

$$K_2SO_4,\ Al_2(SO_4)_3,\ Cr_2(SO_4)_3,$$
$$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O,\ NaAl(SO_4)_2 + 12H_2O,$$
$$NH_4Al(SO_4)_2 + 12H_2O,\ KCr(SO_4)_2 + 12H_2O,$$
$$NH_4Cr(SO_4)_2 + 12H_2O,\ NH_4Fe(SO_4)_2 + 12H_2O,$$

über Veränderung der Leitfähigkeit von Ammoniumchromalaun mit der Temperatur, Unbeständigkeit der Alaune bei längerem Stehen; ferner folgende Vergleichstabellen:

Kaliumalaun.

v	μ_v K_2SO_4	μ_v $Al_2(SO_4)_3$	Arithm. Mittel	μ_v beob. Alaun	Differenz %
5,0	172,7	108,0	140,3	133,9	— 4,5
8,0	183,3	124,2	153,7	149,2	— 3,0
20,0	205,1	158,1	181,6	178,3	— 1,7
40,0	220,3	185,7	203,0	202,5	— 0,2
200,0	252,4	290,4	271,4	269,0	— 0,8
400,0	262,2	342,6	302,4	305,2	+ 0,9

Natriumalaun.

v	μ_v Na_2SO_4	μ_v $Al_2(SO_4)_3$	Arithm. Mittel	μ_v beob. Alaun	Differenz %
20,0	171,5	158,1	164,8	161,6	— 1,9
40,0	183,1	185,7	184,4	184,6	+ 0,1
200,0	211,6	290,4	251,0	250,6	— 0,2
400,0	219,1	342,6	280,8	285,4	+ 1,6

Kaliumchromalaun.

v	μ_v K_2SO_4	μ_v $Cr_2(SO_4)_3$	Arithm. Mittel	μ_v beob. Alaun	Differenz %
10,0	187,0	139,0	163,0	147,9	— 9,2
20,0	205,1	162,7	183,9	170,4	— 7,3
40,0	220,3	190,7	205,5	195,2	— 5,0
200,0	252,4	288,2	270,3	266,6	— 1,3
400,0	262,2	346,5	304,3	305,5	+ 0,4
2000,0	276,5	558,2	417,3	418,7	+ 0,3
4000,0	281,9	671,2	476,5	472,0	— 0,9

sowie Tabellen gleicher Anordnung von Mischungen von K_2SO_4 mit $Al_2(SO_4)_3$ und $Cr_2(SO_4)_3$, die einen ähnlichen Verlauf zeigen. Diese Versuche zeigen, dass die Alaune in verdünnten Lösungen gänzlich in ihre Konstituenten zerfallen sind, die ihrerseits dissociiert sind, als ob sie allein in Lösung wären, abgesehen von der Dissociationsverminderung wegen des gleichen Anions. In konzentrierteren Lösungen haben die Alaune eine kleinere Leitfähigkeit als die aus ihren Konstituenten gefolgerte. Je konzentrierter die Lösungen, desto sichtbarer diese Differenz; dieselbe ist ziemlich gleich bei den verschiedenen Alaunen, doch viel grösser als bei den Mischungen von Salzen, die keine Doppelsalze bilden können. Es scheinen also die Alaune in konzentrierten Lösungen als Doppelsalze zu bestehen. — Zum Schluss giebt Verf. ausgedehnte Tabellen über Gefrierpunktserniedrigungen, die dieselben Folgerungen wie die Leitfähigkeitsmessungen zu ziehen gestatten, deren Wiedergabe jedoch zu weit führen würde. H. D.

Beobachtungen über die Oxydation von Stickstoff. Lord Rayleigh, Journ. of the Chem. Soc. **411**, 181—186 (1897). Zunächst bespricht Verfasser die Versuche von Davy, welcher durch Elektrolyse von gelösten Stickstoff enthaltendem Wasser salpetrige Säure erhalten hat. Wiederholung der von Davy (Phil. Trans. 1807, p. 1) angegebenen Versuche ergaben negative Resultate. — Sodann beschreibt Verfasser einige Versuche zur Oxydation des Stickstoffs mittels elektrischer Entladungen. Es zeigte sich, dass es günstig ist, Tuben von möglichst grossem Inhalt zu wählen; ebenso hat der Druck einen günstigen Einfluss auf die Bildung von Salpetersäure. Der vom Verfasser angewendete Apparat besteht in einem birnenförmigen Glaskolben von etwa 50 Liter Inhalt. Durch den die unten liegende Öffnung verschliessenden Stopfen gehen fünf Röhren, zwei für die Aufnahme der Zuleitungsdrähte, eine für Ein- und Nachfüllung des Gasgemisches (11 Teile Sauerstoff und 9 Teile Luft), zwei als Zu- und Abfluss einer die Glaswände bespülenden Alkalifontaine, die die gebildete Säure zu absorbieren hat. Die Entladungen werden von einem Transformator geliefert, der einen Primärstrom von 30 Volts (40 Amp.) auf 2000 Volt transformiert. Das Güteverhältnis des Transformators ist etwa $^2/_3$, so dass ca. 800 Watt zur Wirksamkeit gelangen. In einer Stunde wurden ca. 21 Liter Gas zur Vereinigung gebracht und vom Kali absorbiert (etwa 25 cbm per Wattstunde). Verfasser erhielt schliesslich auf diese Weise ziemlich stickstoffreines Argon. H. D.

Über die Vorgänge im Kapillarelektrometer. U. Behn, Wied. Ann. **61**, 748—759 (1897). Nach der Leitungsstromtheorie der elektrischen Polarisation befindet sich im unpolarisierten Kapillarelektrometer auf beiden *Hg*-Menisken eine *Hg*-salzhaltige Schicht. Durch kathodische Polarisation sinkt die Konzentration, was eine Zunahme der Oberflächenspannung hervorruft, infolge des nascierenden Wasserstoffs. Das Maximum der Oberflächenspannung wird erreicht, wenn alles *Hg*-salz verschwunden ist. Diese Anschauung experimentell zu stützen, ist Gegenstand der Arbeit. — Zunächst fand Verfasser, dass sich zwei *Hg*-Menisken unter H_2S enthaltender Schwefelsäure mit einer braunen Schicht überzogen, wenn sie sich selbst überlassen blieben, im Zustande des Maximums der Oberflächenspannung aber blank blieben. — Ferner untersuchte Verfasser, ob die durch den Polarisationsstrom an der Kathode niedergeschlagene Menge Quecksilber dem Faradayschen Gesetz gehorcht, und welches die Zersetzungsprodukte an den Elektroden sind. Rührt man die an eine unterhalb des Polarisationsmaximum liegende elektromotorische Kraft angeschlossene Quecksilberoberfläche, so erreicht man sowohl, dass sich der Polarisationsstrom vergrössert (auf Null konnte die Polarisation in den Versuchen des Verfassers durch Rühren nicht herabgedrückt werden), als auch, dass immer neue Flüssigkeitsteile mit der Oberfläche in

Berührung kommen, und es bilden sich so die Zersetzungsprodukte in genügender Menge und können untersucht werden. Um nun dem Falle des Kapillarelektrometers möglichst nahe zu kommen, muss man der ganzen Flüssigkeit eine Zusammensetzung geben, wie sie die Säure des Kapillarelektrometers unmittelbar an der Quecksilberoberfläche hat, d. h. mit Hg_2SO_4 sättigen. (Eine gesättigte Hg_2SO_4 erhält man nämlich, wenn man Quecksilber mit H_2SO_4 schüttelt, was die letzte Annahme gerechtfertigt erscheinen lässt.) Für die eigentlichen Versuche wurden zwei Bechergläser, durch einen Heber verbunden, der eine Thonplatte enthielt, mit zwei Silbervoltametern zusammen an 0,37 Volt geschaltet. Der Inhalt der Bechergläser, Quecksilber mit Lösung, wurde gerührt. Die untersuchten Kombinationen waren

$-Hg \mid H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid H_2SO_4 \mid Hg +$ und

$-Hg \mid H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg +$

Die Säure hatte das spezifische Gewicht 1,05. Verfasser giebt an, dass die von ihm verwandte Spannung im ganzen 0,5 — 0,6 betrage; er rechnet zu der Aussenspannung 0,37 Volt. zweimal die Spannung 0,07 Volt., als derjenigen der Kombination $Pt \mid AgNO_3 \mid Ag$ des Silbervoltameters, mit der Bemerkung, dass diese E. M. K. wahrscheinlich nur im Anfange der Versuche vorhanden sei. (Dies wird wohl sicher nur im Anfang der Fall sein, beim weiteren Verlauf jedoch wird eine durch Elektrolyse bewirkte Konzentrationsverschiebung in dem Voltameter elektromotorisch wirksam werden, wenn auch wegen der kleinen Ströme nur sehr gering. Ref.) Jedenfalls aber blieb die Spannung unterhalb der zur Bildung des Maximums der Oberflächenspannung nötigen (bei H_2SO_4 von 1,05 spez. Gewicht beträgt dieselbe etwa 0,8 Volt). Nach Beendigung der 8 — 14 Stunden dauernden Versuche wurden die Flüssigkeiten analysiert. Bei Kombination II konnte sowohl der Verlust der Anode als auch der Zuwachs der Kathode bestimmt werden, bei Kombination I nur letzterer, da die *Hg*-Oberfläche der Anode Krystalle fest hielt, die sich nicht entfernen liessen.

Es zeigte sich, dass die gefällte Silbermenge zu der gelösten Quecksilbermenge etwa im Verhältnis 108 : 200 (nicht 108 : 100) stand. Das *Hg* wird also zu Oxydulsalz gelöst. Ferner beträgt das Verhältnis des aus den Silbervoltameterangaben berechneten *Hg* zu dem an der Kathode niedergeschlagenen, im Mittel 100 : 94 (die Werte schwanken zwischen 91 und 98); mit den an der Anode gelösten *Hg*-mengen und den Angaben der Voltameter herrscht gute Übereinstimmung. Verfasser meint, dass Wasserstoff in Freiheit gesetzt wurde, der anderweitige Reaktionen einging; einige Male wurden geringe Mengen H_2O_2 nachgewiesen. (Wie viel etwa? Kombination II ist einfach ein Quecksilbervoltameter mit Oxydulsulfat als Lösung. Nach Versuchen des Referenten, diese Zeitschr. IV, 156, vergl. auch Bolton ib. II. 73, der die niedergeschlagenen Quecksilbermengen direkt wog, entsprechen die Angaben eines Merkuronitratvoltameters recht genau dem Faraday'schen Gesetz. Verfasser bestimmte den Gehalt der getrennten Flüssigkeiten an *Hg* durch Fällung mit H_2S. Da bekanntlich, wie auch Verfasser erwähnt, H_2S in Merkurosalzen ein Gemisch von HgS und *Hg* fällt, Verfasser jedoch den Niederschlag nur als HgS in Rechnung setzte, so wäre es denkbar, dass beide Analysen, sowohl der Anoden- als der Kathodenflüssigkeit, weniger *Hg* finden liessen, als vorhanden war. Dann ist vielleicht der Gehalt der Anodenflüssigkeit um eben so viel zu hoch, als derjenige der Kathodenflüssigkeit zu niedrig, was sich wohl ungezwungen durch Diffusion erklären liesse. Ref.) Zum Schluss führt Verfasser einige interessante Messungen von elektromotorischen Kräften der Kombination

$$\underbrace{Hg \mid H_2SO_4}_{1} \mid \underbrace{H_2SO_4 + Hg_2SO_4 \mid Hg}_{2}$$

an, wobei einmal ruhendes *Hg*, einmal Strahlelektroden benutzt werden.

Hg-Strahl in 1, *Hg*-Strahl in 2 = 0,77 Volt,
„ in 1, ruhendes *Hg* in 2 = 0,77 „
Ruhendes *Hg* in 1, *Hg*-Strahl in 2 = 0,06 „
„ „ in 1, ruhend. *Hg* in 2 = 0,05 „

In 2 ist also der Zustand des *Hg* ohne Belang, nicht aber in 1, wie zu erwarten war, da in 2 das *Hg* immer von Hg_2SO_4-Lösung bespült ist, in 1 jedoch nur in ruhendem Zustande. (Die Spannung in den letzten zwei Versuchen ist jedenfalls durch Fortdiffundieren des Salzes von der Elektrode 1, und demgemässe geringere Konzentration, als in der Lösung 2 zu erklären. Ref.) H. D.



AKKUMULATOREN.

Über einen neuen elektrischen Akkumulator. M. D. Tommasi, Bull. Soc. Chim. de Paris (3), 1897, 211 — 213. Der Akkumulator besteht

aus einem Gerippe aus Antimonblei, welches mit aktiver Masse ausgestrichen und von einer Hülse von durchlöchertem Celluloid umgeben ist. Das Gerippe dient nicht zum Halten der Masse, sondern nur zur Stromzuführung, es kann infolgedessen sehr dünn gewählt werden und die aktive Masse beträgt infolgedessen 70—75 %, während sie in in den meisten Akkumulatoren nur 25—30 % beträgt (?). Das Abfallen der Masse wird durch die Celluloidhülle verhindert. Letztere wird durch geeignetes Biegen des durch Wärme weichgemachten Celluloids über eine Eisenform hergestellt Diese Elektroden kommen in einen Bottich aus Holz (mit Celluloidmasse gedichtet) oder aus Celluloid, und das ganze wird nach Einfüllung der Schwefelsäure mit einem Celluloiddeckel, der an einer Stelle für die Kontrolle durchsichtig ist, luftdicht verschlossen. Ladestromstärke 3—4 Amp. per Kilogramm der Elektroden, Entladestromstärke 1—4 Amp. Die Akkumulatoren können sehr grosse Entladungsstromstärke vertragen (bis 15 Amp.) durch längere Zeit, ohne zu zerfallen. Die Kapazität ist 22—25 Amp.-Stunden pro kg aktiver Masse, das Güteverhältnis 95 % Amp.-Stunden, 80 % Wattstunden. Über den Widerstand der Akkumulatoren ist nichts gesagt. H. D.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels. Th. Gross, Elektrochem. Ztschr. IV, 112—115 (1897). Vergl. das Referat diese Zeitschrift III, S. 486. H. D.



ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Elektrischer Ofen und Arbeitsweise mit demselben. A. H. Cowles beschreibt in der amerikanischen Patentschrift Nr. 583 249 vom 25. Mai 1897 einen elektrischen Ofen mit einer Reguliervorrichtung für die Zufuhr und Ableitung von Gasen. Der Ofenschacht A enthält die grobkörnig zerkleinerte Beschickung B, in welche die Elektrode C eingehängt ist. Als entgegengesetzte Elektrode dient die Herdmasse des Ofens oder nach Inbetriebsetzung desselben das Reduktionsprodukt selbst. Die beweglich aufgehängte obere Elektrode ist bei c mit einem der Stromleitungskabel verbunden, während das andere Kabel bei a an dem Ofenmantel befestigt ist. Sowohl der Halter für die obere Elektrode, wie der Ofenmantel a^1 sind durch Ausrüstung mit den Rohren C^5, c^6, bezw. a^2, a^3 durch Wasser oder kalte Gase kühlbar. Innen ist der Ofenmantel durch eine Kohlenauskleidung A^1

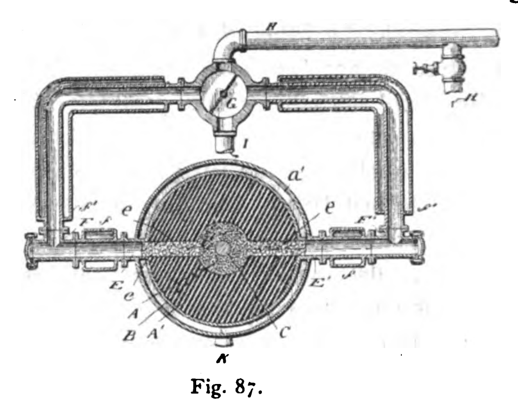


Fig. 87.

geschützt. Der Ofen ist als Tiegelofen zugestellt und mit dem Stichloche K versehen. Ein wenig oberhalb des Herdes D münden durch den Mantel hindurchgehend zwei Rohre E und E^1, welche

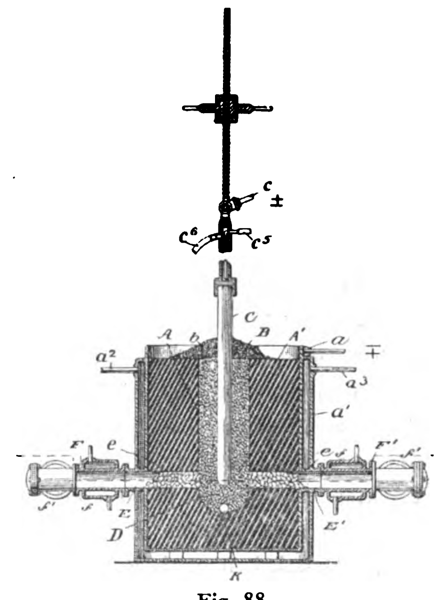


Fig. 88.

ihrerseits wieder durch die mit Wassermäntel f und f^1 umgebenen Rohrleitungen F und F^1 mit dem Wechselventile G und durch dieses endlich mit einer Gaszuleitung H und einer Gasableitung I in Verbindung stehen. An das Rohr H ist auch ein Luftzuführungsrohr H^1 angeschlossen. Wenn der Gasdruck im Innern des Ofens nicht hoch zu sein braucht, so genügt ein Abdecken des Schachtes mit feiner Kohle b. In anderen Fällen muss natürlich für besseren Verschluss gesorgt werden.

Während des Betriebes des Ofens lässt man durch die Leitung *H* das gewünschte Gas, eventuell unter gleichzeitiger Zufuhr von Luft durch H^1, von einer Seite in den Ofen treten. Auf der gegenüberliegenden Seite treten die Gase oder ihre Verbrennungsprodukte wieder aus. Um das Mitreissen von Flugstaub und dergleichen zu verhüten, sind die in den Ofenwandungen liegenden Gaskanäle mit Koks- oder Holzkohlestücken *e* gefüllt.

Damit nun nicht an der einen Seite, wo das Gas eintritt, zu starke Abkühlung, auf der anderen dagegen zu starke Erhitzung und damit ungleichmässiges Niederschmelzen der Beschickung stattfindet, wird der Gasstrom von Zeit zu Zeit umgeschaltet.

Ein elektrolytischer Apparat, welchen sich Hunt in Amerika (Nr. 582923 vom 18. Mai 1897) hat patentieren lassen, ist bei der Aluminiumgewinnung und anderen elektrischen Schmelzprozessen, bei denen Ströme höherer Spannungen (z. B. 250 Volt!?) Verwendung finden, für den Schutz der an den Schmelzgefässen beschäftigten Arbeiter so eingerichtet, dass das metallene Schmelzgefäss auf einer metallenen Arbeitsbühne steht. Da nun der Arbeiter gezwungen wird, beim Abstechen des Metalles oder bei anderen Arbeiten, bei denen er mit dem Schmelztiegel in Berührung kommen kann oder muss, auf eine Metallplatte zu treten, die dasselbe Potential hat, wie der Tiegel und das darin befindliche Metall, so wird er durch elektrische Schläge nicht mehr belästigt. B.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 7. September 1897:

de Chalmot, Siliciumlegierung. Nr. 589415.

Blum, Material zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 589502.

Woltereck, Bleiweiss. Nr. 589801.

Am 14. September 1897:

Heath, Material z. Herstellung v. Calciumcarbid. Nr. 589967.

Crooke, Verarbeitung von Kupfersulfiden. Nr. 589959.

Leitner, Herstellung von Akkumulatorelektroden. Nr. 589842.

Woltereck, Gewinnung von Eisen aus Weissblechabfällen. Nr. 589915.

Brown, Chlorationsverfahren. Nr. 589999.

Hart, Akkumulator. Nr. 590151.

Headland, Akkumulator. Nr. 589830.

Am 21. September 1897:

Kellner, Herstellung v. Alkalihydraten u. -Salzen. Nr. 590548.

Thacher, Amalgamationsverfahren und Apparat dazu. Nr. 590504.

Cowles, Herstellung von Metallcarbiden. Nr. 590514.

Hitchcock, Apparat zur Extraction von Edelmetallen aus „schwarzem Sande". Nr. 590524.

Am 28. September 1897:

de Contades, Akkumulator. Nr. 590930.

Darling, Poröses Diaphragma für elektrolytische Apparate. Nr. 590826.

Westmann, Verfahren zur ununterbrochenen Reduktion von Eisenschwamm. Nr. 590925.

Rowand, Magnetischer Erzscheider. Nr. 590808 u. 590809.

Soden, Verfahren und Apparat zur elektrischen Verarbeitung von Erzen. Nr. 590673.

Brown, Verarbeitung widerspänstiger Erze. Nr. 590801.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 30. September 1897:

Boecker, Leitender Träger für Akkumulatoren. B. 20878 vom 12. 5. 97. — Kl. 21.

Bomel & Bisson, Bergès & Co., Negative Elektrode für Akkumulatoren. B. 20996 vom 23. 6. 97. — Kl. 21.

Brunel, Elektrolysierapparat m. Quecksilberkathode. B. 20821 vom 17. 5. 97. — Kl. 75.

Am 4. Oktober 1897:

Goldschmidt, Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben. G. 6803 vom 12. 3. 95. — Kl. 40.

Am 7. Oktober 1897:

Schwarz & Weishut, Verfahren zur Verarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge unter Gewinnung von Salzsäure. Sch. 12045 vom 9. 11. 96. — Kl. 75.

Am 11. Oktober 1897:

Hammacher, Verfahren zur Herstellung aktiver Masse für Akkumulatoren. H. 16131 vom 13. 10. 96. — Kl. 21.

Krebs, Elektrodenkörper mit ganz oder teilweise verlorenen Kernen oder Formen. K. 14469 vom 13. 10. 96. — Kl. 21.

Becher, Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Auslaugung und Amalgamation von Edelmetallen. B. 20249 vom 30. 1. 97. — Kl. 40.

Placet, Verfahren zum Reinigen von Aluminium. P. 8606 vom 24. 12. 96. — Kl. 40.

Am 18. Oktober 1897:

Mouterde, Chavant & George, Geschlossener Akkumulator mit Füllhals. M. 13726 vom 15. 2. 97. — Kl. 21.

Krüger, Vorrichtung zum Dichten und Glätten der Oberflächen von auf elektrolytischem Wege erzeugten Körpern. K. 15268 vom 19. 9. 96.



Am 21. Oktober 1897:

Bergmann, Verfahren zur Darstellung von Graphit. B. 20761 vom 8. 5. 97. — Kl. 12.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung labiler unsymmetrischer Alkemine der cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. C. 6605 vom 2. 2. 97. — Kl. 12.

Otto, Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. O. 2673 vom 4. 6. 97. — Kl. 12.

Störmer, Waschapparat für Amalgam. St. 5075 vom 9. 7. 97. — Kl. 75.

Am 25. Oktober 1897:

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Kühleinrichtung für die Kühlflüssigkeit elektrischer Widerstände. E. 5308 vom 25. 3. 97. — Kl. 21.

Cauning, Anode. C. 6976 vom 9. 8. 97. — Kl. 40.

Patenterteilungen.

Am 27. September 1897:

Peniakoff, Verfahren zur Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums. Nr. 94845 vom 24. 10. 95. — Kl. 12.

Marx, Herstellung von säurefesten, widerstandsfähigen Gefässen. Nr. 94847 vom 28. 6. 96. — Kl. 12.

Mills, Verfahren zur Gewinnung von Fluoriden. Nr. 94849 vom 7. 8. 96. — Kl. 12.

Alefeld, Verfahren zur Erzeugung von haltbarem Metalllüster auf Glas, Porzellan u. dgl. Nr. 94862 vom 23. 8. 96. — Kl. 80.

Am 4. Oktober 1897:

Brod, Hitzdrahtmessgerät nach Hertz'schem Prinzip. Nr. 95005 vom 14. 3. 97. — Kl. 21.

Schimming, Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff. Nr. 95070 und Nr. 95071 vom 4. 6. 96. — Kl. 26.

Rieder, Verfahren zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege. Nr. 95081 vom 7. 2. 97. — Kl. 48.

Am 11. Oktober 1897:

Cerych, Verfahren zum Anreichern von Gerbstoffbrühen und Extrakten durch Elektrolyse. Nr. 95187 vom 20. 12. 96. — Kl. 12.

Schneider, Elektrode für Akkumulatoren. Nr. 95188, 2. Zus. z. Pat. 91137, vom 2. 4. 97. — Kl. 21.

Silberstein, Aus Holzkohle bestehende Schutzhülle für Elektroden. Nr. 95269 vom 4. 2. 97. — Kl. 21.

Rösel, Verfahren zur Verarbeitung von Legierungen, welche neben Silber und Blei Zink oder andere Metalle enthalten. Nr. 95194 vom 1. 12. 96. — Kl. 40.

Ranson, Verfahren zur Entfernung von Zuckersaft durch Oxydations- und Reduktionsmittel. Nr. 95204 vom 11. 9. 96. — Kl. 89.

Am 18. Oktober 1897:

Timme, Elektrischer Ofen für Herstellung künstlicher Zähne und Gaumenplatten. Nr. 95322 vom 17. 12. 95. — Kl. 30.

Am 25. Oktober 1897:

Rieder, Elektrisches Verfahren zur Nachbildung von Druckplatten. Nr. 95414 vom 18. 3. 97. — Kl. 15.

Mond, Verbesserung an Apparaten zur Behandlung von Nickelerzen und anderen nickelhaltigen Materialien mittels Kohlenoxyd. Nr. 95417 vom 11. 12. 95.

Schwarz & Weishut, Verfahren zur Gewinnung von Ferromangan oder Kupfermangan aus geschwefelten Eisen- und Kupfererzen. Nr. 65443 vom 10. 11. 96. — Kl. 40.

Dupré, Verfahren zum Auslaugen von Gold oder Silber aus Golderzen und Goldrückständen. Nr. 95444 vom 17. 3. 97. — Kl. 40.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 19. L., zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. November einschliesslich) zu erheben.

Nr. 541. Akkumulatorenfabrik Wüste & Rupprecht, Baden und Wien, Baden bei Wien.

„ 542. Chemisches Universitäts-Laboratorium, Breslau, Burgstrasse.

„ 543. Bodländer, Dr. G., Göttingen, Schulstrasse 2.

„ 544. Salomon, Dr. Ernst, Göttingen, Walkemühlenweg 23.

„ 545. Alexander, Fritz, Kaufmann, Breslau, Königsplatz 8.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 602. Laboratorium für angewandte Chemie, Leipzig, Brüderstrasse 34.

„ 603. Kerp, Dr. Wilhelm, Privatdozent, Göttingen, Maschmühlenweg 1.

Adressenänderungen.

Nr. 580. Engelen, jetzt: Erlangen, Apfelstrasse 1.

„ 510. von Wirkner, jetzt: Weilburg a. L., Odersbacher Weg.

„ 312. jetzt: Physikalisch-chemisches Institut, Leipzig, Linnéstrasse 19 L.

„ 522. Winteler, jetzt: Darmstadt, Alicestrasse 30, I.

„ 275. Schrödter, jetzt: Düsseldorf, Jacobistrasse 5.

„ 332. Elektrotechnische Gesellschaft, jetzt: Leipzig, Bayrischestrasse 3.

Ausgeschieden.

Nr. 511. Linde.

Gestorben.

Nr. 469. Schklar.

Berichtigung.

Band 4, Seite 200, Spalte 2, Zeile 3 v. u.: die Worte: Nr. 145. Weber, sind zu streichen.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 10. 20. November 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE TRENNUNG VON CADMIUM UND ZINK, ZINK UND KOBALT UND ANTIMON UND ZINN.

Von *A. Waller.*

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.)

I. Trennung von Cadmium und Zink.



Die Potentiale von Zink und Cadmium gegen äquivalent normale Lösungen ihrer Salze betragen nach den Messungen von B. Neumann (Zeitschr. phys. Chem. **14**, 229) für die

	Sulfate	Chloride	Nitrate
Zink . .	— 0,524 Volt	— 0,503 Volt	— 0,473 Volt
Cadmium	— 0,162 „	— 0,174 „	— 0,122 „
Differenz	— 0,362 Volt	— 0,329 Volt	— 0,351 Volt.

Bei der nahen chemischen Verwandtschaft beider Metalle wird man sicher nicht fehl gehen, wenn man auch für die Lösungen anderer korrespondierender Salze eine ähnliche Differenz in Rechnung setzt. Leblanc (Zeitschr. phys. Chem. **8**, 299) fand für die Zersetzungsspannungen normaler Lösungen der beiden Sulfate die Werte:

Zink	2,35 Volt
Cadmium . .	2,03 „
Differenz . .	0,32 Volt.

Diese Differenz entspricht ungefähr der nach obigen Zahlen zu erwartenden.

Weil also die Zersetzungsspannungen der entsprechenden Cadmium- und Zinksalze weit auseinanderliegen, ist es zu erwarten, dass die elektrolytische Trennung durch Anwendung einer Spannung, die zwischen beiden Werten liegt, ohne Schwierigkeiten auszuführen sein wird. Wie bereits erwähnt wurde, liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass die Differenz für irgend ein Salzpaar besonders erheblich sein wird; sie wird stets etwa 0,3 Volt betragen. Hieraus ergiebt sich also keine Direktive für die Natur der zu wählenden Lösung. Wir werden vielmehr einzig darauf zu achten haben, dass das ausgeschiedene Metall (Cadmium) aus der Lösung gut ausfällt und dass die übrigbleibende Lösung leicht weiter auf Zink zu verarbeiten ist. Die hauptsächlichsten typischen Methoden für die elektrolytische Fällung des Cadmiums sind folgende:

I. Abscheidung aus saurer Lösung. Weil das Cadmium aus neutralen Lösungen meist schwammig ausfällt, ist ein Säurezusatz empfehlenswert, und zwar sind — soweit bis jetzt bekannt — alle Säuren etwa gleich gut verwendbar. Heidenreich (Zeitschr. Elektr. **3**, 151) empfiehlt schwefelsaure und essigsaure Lösungen, Smith und Luckow arbeiteten gleichfalls mit essigsauren Lösungen unter Zusatz von Natriumacetat.

II. Abscheidung aus dem komplexen Cyankalium-Cyankadmiumsalze. (Beilstein und Jawein, Ber. **12**, 759.)

III. Abscheidung aus dem komplexen Ammoniumoxalat-Cadmiumoxalat unter Ansäuern mit Oxalsäure oder Weinsäure (Classen, Ber. **14**, 1628; **27**, 2060).

Bei Gegenwart von Zink würde die erste Methode sehr geeignet sein, da Zink aus stark sauren Lösungen nur schwierig gefällt wird, also auch ohne sorgfältiges Einhalten der Spannung in Lösung bleiben würde. A. Iver (Bull. soc. chim. de Paris **34**, 18; Zeitschr. anal. Chem. **20**, 417), Eliasberg (Zeitschr. phys. Chem. **24**, 548) und Freudenberg (Zeitschr. phys. Chem. **12**, 122) haben nach diesem Verfahren gearbeitet und gute Resultate erhalten. Ein Nachteil ist freilich, dass die Lösung nach Ausfällung des Cadmiums erst wieder neutralisiert werden muss, ehe man das Zink abscheiden kann.

Die Trennung nach der zweiten Methode wurde von Freudenberg (Zeitschr. phys. Chem. **12**, 122) ausgeführt. Er erhielt auch hier gute Resultate, aber jedenfalls beansprucht die Fällung eine lange Dauer und die Ausscheidung wird leicht schwammig.

Als bestes Verfahren zur Cadmiumfällung aus Zink-Cadmiumlösungen wird von Classen (Lehrb. 4. Aufl., 175) die Oxalat-Methode vorgeschlagen. Auf die Anregung desselben hat Eliasberg diesbezügliche Versuche gemacht. Die aus den Oxyden dargestellten reinen Chloride wurden mit Ammonium- und Kaliumoxalat gelöst und unter Erwärmen elektrolysiert. Die „Stromstärke“ betrug 0,01—0,015 Amp., die Dauer des Versuchs 6—7 Stunden. Das Cadmium wurde grösstenteils mit glatter Oberfläche ausgefällt, teils aber auch krystallinisch niedergeschlagen. Die quantitativen Resultate waren auffallend gut bis zum Bruchteil von Prozenten:

Angewandt *Cd*	Gefunden *Cd*	Angewandt *Zn*	Gefunden *Zn*
0,1022	0,1016	0,0847	0,0843
0,1184	0,1188	0,1543	0,1543.

Bei der Nachprüfung dieser Resultate ging ich ebenso wie Eliasberg von den Metallchloriden aus. Zu der Herstellung wurden zunächst die Oxyde aus den mehrfach durch Umkrystallisieren gereinigten Sulfaten gewonnen. Abgewogene Mengen derselben wurden in der Elektrolysenschale mit Salzsäure gelöst, der Rest der letzteren wurde durch Eindampfen entfernt. Die Chloride wurden sodann in etwa 120 ccm Wasser aufgenommen, mit 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Eliasberg giebt keine bestimmte Versuchstemperatur an, er erwähnt nur, dass es vorteilhaft wäre, „bis nahe zum Sieden“ zu erhitzen. Weil es sich nun zeigte, dass bei Temperaturen über 90° ungenaue Resultate erhalten wurden — das Cadmium schied sich zwar glatt ab, blätterte aber beim Auswaschen leicht an den Rändern —, war es zunächst von Interesse, die günstigsten Temperaturbedingungen für den Versuch festzustellen. Ich ging deshalb bei einer Reihe von Messungen mit der Temperatur in jedem Falle um 1—2° herunter und fand so, dass es am vorteilhaftesten ist, bei etwa 80—85° zu arbeiten. Innerhalb dieser Grenzen wurden denn auch die folgenden Versuche ausgeführt. Die Spannung des zersetzenden Stromes darf an den Elektroden höchstens 0,3 Volt über der Zersetzungsspannung des Cadmiumsalzes liegen, falls nicht Zink mit ausfallen soll. Der durchschnittliche Widerstand der Zersetzungszelle betrug 10 Ohm. Es folgt hieraus, dass Stromstärken von höchstens $\frac{0,3}{10}$ Amp. = 0,03 Amp. angewendet werden durften.

Eliasberg arbeitete mit 0,01—0,015 Amp. Ich fand es zulässig, bis 0,02 Amp. mit der Intensität des Stromes herauf zu gehen, ohne schwammige Ausscheidung des Cadmiums oder Ausfällungen von Zink zu erhalten.

Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen, sind die quantitativen Resultate der Trennung durchaus befriedigend.

	Angewandt *ZnO = Zn*		Gefunden *Zn*	Angewandt *CdO = Cd*		Gefunden *Cd*
1	0,1247	0,10008	0,0987	0,1419	0,1241	0,1238
2	0,0995	0,0812	0,0803	0,1203	0,1052	0,1057
3	0,1263	0,1012	0,1001	0,1432	0,1252	0,1249
4	0,1469	0,1178	0,1171	0,1136	0,0993	0,1002
5	0,1514	—	—	0,1326	0,1160	0,1165
6	0,1328	—	—	0,1415	0,1238	0,1237

Bei den ersten vier Versuchen wurde zur Kontrolle auch noch das Zink bestimmt.

Die beim Auswaschen stark verdünnte Lösung wurde dazu entsprechend eingedampft und in einer verkupferten Platinschale nach der von Classen angegebenen Methode unter Zusatz von Weinsäure elektrolysiert. Die Stromspannung musste hierbei natürlich bis über die Zersetzungsspannung der Zinklösung erhöht werden. Zunächst wurde etwa 3—5 Minuten ohne Säurezusatz bei einer Temperatur von 50—60° mit einer Stromstärke von 1—1,5 Amp. gearbeitet, dann liess ich aus einer Bürette tropfenweise Weinsäurelösung zufliessen.

Nach beendigter Reduktion wurde die Lösung ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Die Resultate sind in der obigen Tabelle unter „Zink gefunden" angegeben.

Die Oxalat-Methode kann demnach als durchaus geeignet zur elektrolytischen Trennung von Cadmium und Zink empfohlen werden. Die Versuche von Eliasberg wurden durch meine Messungen durchaus bestätigt.

II. Trennung von Zink und Kobalt.

Die von B. Neumann (Zeitschr. phys. Chem. **14**, 229) gemessenen Potentiale der Metalle gegen die normalen Lösungen ihrer Salze betragen in Volt

	Sulfate	Chloride	Nitrate	Acetate
Zink . .	— 0,524	— 0,503	— 0,473	— 0,522
Kobalt .	+ 0,019	+ 0,015	+ 0,078	+ 0,004
Differenz	— 0,543	— 0,518	— 0,551	— 0,526.

Wir werden demnach in solchen Lösungen, wo die beiden Metalle trotz ihrer chemischen Verschiedenheit sich ähnlich verhalten, einen Unterschied der Zersetzungsspannungen von etwa 0,5 Volt zu erwarten haben. Die Messungen von Leblanc ergaben folgende Zersetzungswerte:

$ZnSO_4$.	2,35 Volt	($ZnCl_2$.	2,20 Volt)
$CoSO_4$.	1,92 „	$CoCl_2$.	1,78 „
Differenz	0,43 Volt	Differenz	0,42 Volt.

Der Wert für $ZnCl_2$ wurde berechnet aus der Leblanc'schen Zahl für $ZnBr_2$ = 1,80 Volt. Die Differenz der Spannungen ist zwar nicht ganz so gross, als zu erwarten stand, aber immerhin noch gross genug, um eine sichere Trennung möglich zu machen.

Die Methoden für die elektrolytische Fällung des Kobalts aus seiner Lösung sind folgende:

I. Die von Fresenius und Bergmann angegebene Methode, nach welcher das Kobalt aus ammoniakalischer Lösung gefällt wird.

Diese Methode liefert für Kobalt zwar gute Resultate, jedoch würde das Zink sich nachher nicht glatt ausscheiden lassen und müsste die Lösung dann erst wieder neutralisiert und schwach angesäuert werden.

Auch die Anwendung von Natronlauge anstatt Ammoniak giebt bei Zink nicht immer gute Resultate.

II. Eine zweite Methode zur Abscheidung des Kobalts ist die aus dem komplexen Kobaltammoniumoxalat. Dieses ist aber noch nicht zur Trennung von Zink und Kobalt benutzt worden und hierbei würde eine Schwierigkeit sich insofern bieten, weil, um alles Kobalt zum Schlusse auszufällen, man die Stromstärke erhöhen muss und hierbei auch Zink ausfallen würde.

III. Eine dritte Abscheidung des Kobalts geschieht aus anderen komplexen Salzen.

Vortmann empfiehlt dazu das Weinsäure-Salz (Elektrochem. Zeitschr. I, 6). Er versetzt die Sulfate der beiden Metalle mit Seignette-Salz zur Bildung der entsprechenden komplexen Salze und elektrolysiert bei erhöhter Temperatur und einer Stromstärke von 0,07—0,1 Amp. bei einer Spannung von höchstens 2 Volt.

Einen grossen Übelstand bietet aber die Weinsäure-Lösung des Kobalts dar, welche bei anderen Kobalt-Lösungen wegfällt.

Weil nämlich das dreiwertige Kobalt besonders leicht existenzfähig ist in den Salzen mit schwachen Säuren (besonders organischen), ist die Gefahr vorhanden, dass die Kobalt-Salze hier an der Anode oxydiert werden, was bei den Kobalt-Salzen in den Lösungen des Sulfats, Oxalats u. s. w. ausgeschlossen ist.

Es schlägt sich daher an der Anode Kobaltoxyd (Co_2O_3) nieder. Es handelt sich darum, ein Mittel zu finden, um diese Abscheidung zu verhindern. Es würde wohl am einfachsten sein, eine andere Säure zu nehmen, die stärker als die Weinsäure ist, z. B. Pyro-Phosphorsäure, welche auch ein komplexes Salz mit Kobalt bildet. Aber auch bei der Anwendung von Weinsäure kann der erwähnte Übelstand zum Teil vermieden werden, indem man die Spannung an der Anode durch Zusatz eines Depolarisators erniedrigt. Es bezweckt dies, dass bei dem verminderten Potentialabfall zwischen Elektrode und Lösung die eintretende positive Elektricität weniger leicht die zweiwertigen Kobalto-Ionen in dreiwertige überführen kann. Der von Vortmann empfohlene Zusatz von Natronhydrat und Jodkalium wirkt in eben dieser Weise depolarisierend. Das Potential einer mit Sauerstoff geladenen Platin-Elektrode gegen normale Säuren beträgt — 1,36 Volt, gegen Alkalien — 0,56 Volt, gegen $J_2 + \frac{1}{5} KOH$ — 0,49 Volt und gegen Hydroxylamin $+ \frac{1}{5} KOH$ + 0,056 Volt (W. D. Bancroft, Zeitschr. phys. Chem. **14**, 193). Die Spannung wird also durch Zusatz von Jodkalium und Natronhydrat an der Anode um etwa 0,5 Volt erniedrigt. Hiermit hat Vortmann erreicht, dass die Abscheidung von Kobaltoxyd an der Anode verringert wird; ganz hat er sie jedoch nicht vermeiden können.

Vielleicht wäre dies vollständig zu erreichen durch Anwendung eines noch stärkeren Depolarisators, wie z. B. Hydroxylamin und Natronhydrat. Die Potentialdifferenz an der Anode würde in diesem Falle, wie aus den oben erwähnten Zahlen ersichtlich ist, um etwa 1 Volt erniedrigt werden.*)

Ich wiederholte die Vortmann'schen Versuche genau in der von demselben angegebenen Weise.

Als Ausgangsprodukt benutzte ich Kobalt-Kaliumsulfat und Zink-Ammoniumsulfat. Die abgewogenen Salze wurden in Wasser gelöst mit 6 g Seignettesalz, 1—1,5 g Jodkalium versetzt und mit 10 ccm einer Natronlauge-Lösung (Gehalt an $NaOH$ 2—3 g) alkalisch gemacht, hierauf auf 150 ccm verdünnt und bei 60°—65° C. der Elektrolyse unterworfen. Die Spannung betrug etwa zwei Volt, die Stromstärke 0,05—0,1 Ampère. Weil die vollkommene Vermeidung der Oxydabscheidung an der Anode jedoch nicht möglich war, musste nach Vortmann auch die Anode vor und nach der Analyse gewogen werden. Nach beendigter Elektrolyse wurde die Anode mit Wasser vorsichtig abgespült und im Luftbade bei 110° getrocknet. Die so gefundene Menge Kobaltoxyd, Co_2O_3, wurde neben dem metallisch gefällten Kobalt in Rechnung gesetzt.

Ich erhielt die folgenden Resultate:

Angewandt $CoSO_4$ K_2SO_4	Gefunden		Prozente Co (Theor. 13,40)	Angewandt $(NH_4)_2SO_4$ $ZnSO_4$
	Co	Co_2O_3		
0,4092	0,0514	0,009	13,34 %	0,1918
0,3067	0,0359	0,0047	13,23 „	0,3142
0,4249	0,0526	0,0102	13,39 „	0,1697
0,3985	0,0504	0,0028	13,31 „	0,3075

Die in Lösung vorhandene Menge Kobalt wurde also stets bis auf weniger als 1 Prozent ausgefällt, was als durchaus befriedigendes Resultat zu bezeichnen ist.

Auch Vortmann erzielte gleich günstige Ergebnisse, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

*) Einige von Herrn Dr. Burckhardt im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche haben dies in der That in ausgezeichneter Weise bestätigt. Das Kobalt schied sich sowohl aus der reinen weinsauren Lösung von Kobaltsulfat, wie auch aus einem Gemisch mit Zinksalz bei Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin und Kalihydrat quantitativ auf der Kathode ab, ohne die geringste Oxydabscheidung an der Anode.

Angewandt $CoSO_4$ K_2SO_4	Gefunden		Prozente Co	Angewandt K_2SO_4 $ZnSO_4$
	Co	Co_2O_3		
0,5810	0,0772	Spuren	13,28 %	0,1063
0,3067	0,0356	0,0078	13,40 „	0,2302
0,4465	0,0585	0,0014	13,32 „	—
0,5152	0,0666	0,0023	13,24 „	—

Die Trennung des Kobalts vom Zink nach dieser Methode ist also vollständig und leicht auszuführen, wenn auch der Niederschlag von Co_2O_3 an der Anode ein Übelstand bleibt.

III. Trennung von Antimon und Zinn.

Die Potentialdifferenzen des Antimon und Zinn gegen die Lösungen ihrer Chloride sind nach den Messungen von B. Neumann

Zinn	— 0,085 Volt
Antimon	— 0,376 Volt
Differenz	0,291 Volt.

Die von Neumann benutzten Lösungen enthielten freie Salzsäure; ein sicherer Schluss auf die Differenz der Zersetzungsspannungen in alkalischen Lösungen — wie in unserm Falle — ist aus diesen Zahlen daher nicht möglich, nur soviel wird man mit einiger Gewissheit voraussagen können, dass nämlich das Antimonsalz leichter zersetzt werden wird als das Zinnsalz unter analogen Bedingungen.

Das Antimon lässt sich am vorteilhaftesten aus den Lösungen seiner Sulfosalze abscheiden und zwar besonders gut aus der Lösung des Natrium-sulfo-Antimonats. (Classen.)

Zinnsalze gehen mit Schwefelnatrium ebenfalls in Lösung und bilden Natriumsulfostannat. Daher ist das Schwefelnatrium sehr geeignet, um bei der Trennung von Antimon und Zinn als Lösungsmittel zu dienen. (Classen.)

Ein Nachteil ist hierbei jedoch, dass Zinn nicht nach beendigter Abscheidung des Antimons aus derselben Lösung des Natriumsulfostannats gefällt werden kann, sondern erst jedes Mal in das entsprechende Ammonsalz übergeführt werden muss. (Classen.)

Es giebt aber keine andere geeignete Methode zur Fällung des Antimons und muss man diesen Umweg daher in Kauf nehmen.

Nach Classen lässt sich aus einer Schwefelnatriumlösung bei höheren Temperaturen Antimon in Abwesenheit von Zinn auch unter Anwendung

von stärkeren Strömen gut abscheiden, man muss aber den Strom rechtzeitig unterbrechen, da sonst das Antimon wieder aufgelöst wird. Es hat dies seinen Grund wahrscheinlich nicht in einer Polysulfidbildung — wie gewöhnlich angenommen wurde — sondern einfach darin, dass nach Abscheidung des Antimons auch das Schwefelnatrium zersetzt wird, der Widerstand der Lösung infolgedessen wächst und die Stromstärke dadurch so vermindert wird, dass die Spannung an den Elektroden unter den Zersetzungswert des Antimons herabsinkt. Die elektromotorische Kraft der Polarisationskette Antimon-Lösung-Platin treibt das Antimon dann wieder bis zu einem gewissen Grade in Lösung.

Aus Lösungen, welche neben Antimon auch Zinn enthalten, hat Classen das Antimon sowohl mit schwachen wie mit starken Strömen in befriedigender Weise abgeschieden, wobei eine Fällung von Zinn niemals stattfand.

Ost (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, Heft 10) hat nun im Gegenteil beobachtet, dass Zinn aus Schwefelnatrium-Lösung nur dann nicht fällt, wenn „weniger als 0,3 Ampère Stromstärke", vorhanden waren.

Bei höherer Stromstärke wurden aus Zinnlösungen erhebliche Mengen Zinn niedergeschlagen. Hieraus würde hervorgehen, dass eine Trennung von Antimon und Zinn nur möglich wäre bei „schwachen Strömen", indem ja sonst Zinn mit ausgefällt wird. Ost giebt folgende zwei Tabellen von Versuchen, wo er mit starken und schwachen Strömen gearbeitet hat*) und besonders im ersten Falle ungenaue Resultate erhielt.

Starke Ströme.

Angewandt	Temperatur	Dauer Stdn.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Gefällt g
0,1 *Sb* / 0,4 *Sn*	70°	1½	1	1,3—1,0	0,1055
0,1 *Sb* / 0,4 *Sn*	70°	2	1	1,3—1,0	0,1375
0,1 *Sb* / 0,4 *Sn*	70°	5½	1	1,3—1,0	0,1150
0,1 *Sb* / 0,4 *Sn*	20—30°	3½	1	1,9—1,5	0,0960
0,4 *Sb* / 0,4 *Sn*	kalt	15	0,5	1,3	0,4025
0,4 *Sb* / 0,4 *Sn*	kalt	15	0,5	1,0	0,3620

*) Vergl. den Schlusssatz dieser Mitteilung.

Schwache Ströme.

Angewandt	Temperatur	Dauer Stdn.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Gefällt g
0,2 *Sb* / 0,5 *Sn*	kalt	14	0,3—0,32	1,2	0,2007
0,2 *Sb* / 0,5 *Sn*	kalt	14	0,23—0,28	1,1	0,2003
0,2 *Sb* / 0,5 *Sn*	kalt	14	0,2	1,3	0,2010
0,1 *Sb* / 0,4 *Sn*	—	15	0,1	1,0	0,1000
0,1 *Sb* / 0,4 *Sn*	—	15	0,1	1,0	0,1003
0,2 *Sb* / 0,5 *Sn*	—	15	0,1	1,0	0,1985
0,4 *Sb* / 0,5 *Sn*	—	15	0,2	1,1	0,3875
0,4 *Sb* / 0,5 *Sn*	—	15	0,2	1,1	0,3734

Durch eine zahlenmässige Berechnung dieser Versuche ist es nun möglich, einen näheren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen. Eine Berechnung der Zersetzungsspannung des Antimonsalzes ist nämlich in folgender Weise annähernd durchzuführen. Ost giebt z. B. an:

Angewandt	Temperatur	Volt	Ampère
I. 0,4 g *Sb* / 0,4 g *Sn*	kalt	1,3	0,5
II. 0,4 g *Sb* / 0,5 g *Sn*	kalt	1,1	0,2

(Diese beiden Versuche sind mit einander vergleichbar, weil es hier nur auf die Menge des gelösten Antimons ankommt.) Setzen wir nun die Zersetzungsspannung $= x$, den Widerstand der Zellen $= w$. (Da beide Lösungen nahezu identisch sind, so ist auch der Widerstand annähernd als gleich anzusehen.) Das Ohm'sche Gesetz giebt uns dann die Beziehung:

$$\text{I} \quad i = \frac{e - x}{w} \quad \text{und} \quad \text{II} \quad i_1 = \frac{e_1 - x}{w}.$$

Hieraus ist w und x zu berechnen und man findet aus den obigen Zahlen:

$$w = 0{,}64\ \Omega \quad \text{und} \quad x = 0{,}96 \text{ Volt}.$$

Zwei andere Versuche geben folgende Zahlen:

Angewandt	Temperatur	Volt	Ampère
I. 0,1 g *Sb* / 0,4 g *Sn*	25°	1,7	1,0
II. 0,1 g *Sb* / 0,4 g *Sn*	kalt	1,0	0,1



Hieraus die beiden Gleichungen:

$$1{,}0 = \frac{1{,}7 - x}{w} \quad \text{und} \quad 0{,}1 = \frac{1{,}0 - x}{w},$$

welche ergeben:

$$w = 0{,}78\ \Omega \quad \text{und} \quad x = 0{,}92 \text{ Volt},$$

also etwa die die nämlichen Werte wie oben. Der Widerstand ist trotz der höheren Temperatur etwas grösser, weil die Antimonkonzentration geringer ist.

Um eine ungefähre Schätzung für die Veränderung der Zersetzungsspannung mit der Temperatur zu gewinnen, können wir einen Versuch benutzen, den Ost mit den gleichen Konzentrationsverhältnissen wie im letzten Falle, aber bei einer um 50° höheren Temperatur (70°) anstellte. Er giebt folgende Zahlen:

Angewandt	Temperatur	Volt	Ampère
0,1 g *Sb*, 0,4 g *Sn*	70°	1,15	1,0

Der Widerstand der Zelle berechnet sich aus dem obigen Werte $w = 0{,}78$ mit Benutzung des Temperaturkoeffizienten 0,02 zu:

$$w_1 = \frac{0{,}78}{1 + 0{,}02 \cdot 50}\ \Omega = 0{,}39\ \Omega.$$

Das Ohm'sche Gesetz giebt uns so:

$$1 = \frac{1{,}15 - x}{0{,}39}$$

$$x = 0{,}76 \text{ Volt}.$$

Die Zersetzungsspannung ist demnach bei der höheren Temperatur erheblich geringer.

Wir werden also unter den Ost'schen Versuchsbedingungen Spannungen von etwa 0,9 Volt bei gewöhnlicher Temperatur, von etwa 0,8 Volt bei 70° gebrauchen, um überhaupt Antimon auszufällen. In der That liegen die von Ost angegebenen Elektrodenspannungen stets oberhalb dieses Wertes. Die Zersetzungsspannung des Zinns dürfte ungefähr 0,3 Volt höher liegen; sowie die Elektrodenpotentiale also die Werte 1,2 resp. 1,1 Volt überschreiten, fällt Zinn neben Antimon aus. Die Ost'sche Tabelle bestätigt dies auch im Allgemeinen, nicht nur für starke Ströme, sondern auch für schwache, indem allemal, wo die Spannungen zu hoch sind, die Metallniederschläge zu schwer d. h. zinnhaltig ausfielen.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Trennung nach den Versuchen von Ost also möglich, sofern man nur Sorge trägt, dass die Spannung nicht den Wert von etwa 1—1,1 Volt überschreitet. Die Stromstärke ist an und für sich belanglos, da sie ja $\left(i = \frac{e}{w}\right)$ ebenso von dem inneren Widerstand der Zelle wie von der Spannung bedingt wird.

Da Antimon aber besser aus heisser Lösung gefällt wird, so war es von Interesse, die gleichen Verhältnisse bei höheren Temperaturen eingehender zu studieren.

Ich arbeitete im Übrigen genau nach den Vorschriften von Ost. Eine Bedingung für die gute Abscheidung des Antimons ist, dass das angewandte Natriumsulfid vollkommen rein ist. Deshalb habe ich mir zuerst, nach der Vorschrift von Classen, (Lehrb. 4. Aufl. 248) reines Natriumsulfid dargestellt, indem etwa 500 g aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat in soviel Wasser gelöst wurden, dass die Lösung ein spezifisches Gewicht von 1,25 hatte. Die Flüssigkeit wurde in zwei Hälften geteilt und deren eine wurde bei Luftabschluss mit reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt, abfiltriert und wieder mit der anderen Hälfte vermischt. Hierein wurde neuerdings Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, die Lösung wurde schliesslich nach abermaliger Filtration eingedampft.

Die abgewogenen Mengen Antimon- und Zinnsalz wurden in etwa 80 ccm dieser Schwefelnatriumlösung aufgenommen, mit soviel einer reinen Natronlauge versetzt, dass etwa 2—3 g $NaOH$ in der Lösung enthalten waren, auf 120 ccm verdünnt und der Elektrolyse bei 60° unterworfen. Die Polspannung betrug 1,6—0,65 Volt, die Stromstärke 1,5—0,3 Ampère. Ich erhielt folgende Resultate.

Nr.	Temperatur ° C.	Amp.	Volt	Angewandte Subst. Theor. berechn. Menge *Sb*	*Sn*	Gefunden *Sb*	Fehler
1.	60—70	1,0	1,4	0,1798	0,4423	0,2230	0,0432
2.	60—70	1,0	1,3	0,1671	0,4615	0,2065	0,0394
3.	60—70	1,5	1,6	0,1045	0,3987	0,1300	0,0255
4.	70	1,0	1,3	0,3737	0,3256	0,3770	0,0033
5.	65—70	1,0	1,2	0,3504	0,1430	0,3880	0,0376
6.	65—70	1,0	1,4	0,1954	0,3108	0,2313	0,0359
7.	65—70	1,0	1,2	0,3529	0,3936	0,3675	0,0146
8.	65—70	1,0	1,1	0,3563	0,3427	0,3743	0,0180
9.	60	1,0	1,4	0,3685	0,4418	0,3790	0,0105
10.	60	1,0	1,3	0,3567	0,4501	0,3735	0,0168
11.	65—70	0,7	1,0	0,1824	0,3890	0,1998	0,0174
12.	65—70	0,6	0,9	0,3781	0,4051	0,3910	0,0129
13.	65—70	0,5	0,75	0,1936	0,2315	0,2001	0,0065
14.	65—70	0,4	0,7	0,3631	0,4236	0,3685	0,0054
15.	kalt	0,3	0,65	0,3548	0,3819	0,3551	0,0011
16.	kalt	0,3	0,65	0,1764	0,2795	0,1759	-0,005

Die Zersetzungsspannung nimmt mit steigender Temperatur ab, wie oben nach den Ost'schen Ver-



suchen berechnet wurde. Wir fanden dort für 70° etwa 0,76 Volt. Bei meinen Messungen lag die Spannung noch erheblich tiefer; mit 0,75 Volt Spannung erhielt ich bereits einen Strom von 0,5 Amp. Wahrscheinlich erklärt sich dies daraus, dass meine Lösungen mehr freies Alkali enthielten, und mithin die Potentialdifferenzen an der Anode geringer waren als bei Ost. Aus meinen Versuchen 8 und 14 ergaben sich die beiden Gleichungen:

$$1 = \frac{1,1 - x}{w}, \quad 0,4 = \frac{0,7 - x}{w}$$

und daraus:

$$w = 0,67\ \Omega \text{ und } x = 0,43 \text{ Volt.}$$

Die Zersetzungsspannung des Zinnsalzes liegt ungefähr 0,3 Volt höher, also bei 0,75 Volt. Sowie die Elektrodenspannung der elektrolytischen Zelle diesen Betrag erreicht oder übersteigt, fällt neben dem Antimon auch Zinn aus und die Niederschläge werden zu schwer gefunden. Die Tabelle meiner Versuche bestätigt dies vollkommen. Bei den Versuchen 13 und 14, sowie bei 15 und 16, bei welchen letzteren die Zersetzungsspannungen infolge der niederen Temperatur noch höher liegen, sind nur geringe Überschüsse des gefundenen Gewichts über das berechnete zu verzeichnen. Dieselben wachsen nahezu proportional der Elektrodenspannung; dass dies nicht genau der Fall ist, liegt möglicherweise daran, dass einigemale die Versuche etwas zeitiger unterbrochen wurden und so die Fällung des Antimons vielleicht noch nicht vollständig beendet war.

Soll die Trennung daher bei 65° glatt vor sich gehen, so muss man dafür sorgen, dass die Spannung nicht den Wert von etwa 0,7 Volt überschreitet, welche „Stromstärke“ man auch anwenden will. Starke Ströme freilich bedingen — bei demselben inneren Widerstande der Zelle — immer, dass auch der Überschuss $e - x$ (wo x die Zersetzungsspannung des Antimons ist) gross wird. Sobald dieser den Wert von etwa 0,3 Volt übersteigt, fällt Zinn neben dem Antimon aus, uud zwar mit der Intensität $\frac{e - x_1}{w}$ (wo x_1 die Zersetzungsspannung des Zinns ist.)

Von „starken“ oder „schwachen“ Strömen bei Angabe elektrolytischer Versuchsbedingungen zu reden, ist durchaus unzulässig. Denn hat man eine Zelle vom inneren Widerstande 0,1 Ω, so wird ein Strom von 3 Amp. — also gewiss ein starker Strom — an den Elektroden erst eine Spannung von 0,3 Volt erzeugen, die zur Abscheidung von Antimon noch nicht hinreicht. Hat man andererseits eine Zelle von 20 Ω Widerstand, so erzeugt ein Strom von 0,1 Amp. schon eine Elektrodenspannung von 2 Volt, bei welcher bereits Zinn in grosser Menge neben Antimon ausfällt.



ZUR KOCHSALZ-ZERLEGUNG.

Von *Richard Lorenz.*

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)



Zweck der folgenden Zeilen ist, zu zeigen, wie einerseits in manchen Fällen die Praxis den Begriff der Zersetzungsspannung zu handhaben hat, um in Übereinstimmung mit der Theorie zu bleiben, andererseits wie die Bestimmung dieser Grösse modifiziert werden kann, um auch für gewisse praktische Fälle direkt dienen zu können. Die Zersetzungsspannung ε ist bekanntlich durch die Gleichung $\varepsilon = E - iw$ gegeben, in der E die Klemmenspannung, i die Stromstärke, w den Widerstand des Bades bedeutet. Sie ist insofern für die Praxis wichtig, als in ihr die Bedingungen des Beginnes der Elektrolyse gegeben sind. Ändert sich diese Grösse nicht weiter, so ist sie auch während der Elektrolyse massgebend, auf alle Fälle ist sie oder eine ähnliche Grösse aber eine Quelle dauernder Betriebsunkosten. Die Zersetzungsspannung von Kochsalzlösungen wurde bereits von Le Blanc zwischen zwei dünnen blanken Platindrähten zu 1,95 Volt bestimmt. Da es wichtig ist, diese Grösse sehr genau zu kennen, wurden im hiesigen Laboratorium Messungen derselben vorgenommen. Die Versuchsanordnung war folgende. Einige Akkumulatoren wurden über einen ausgespannten Widerstandsdraht kurz geschlossen. Auf dem Drahte sind die Längen den elektromotorischen Kräften proportional, durch einen Gleitkontakt kann somit der elektrolytische

Trog, der einerseits mit diesem, andererseits mit dem einen Ende des erwähnten Drahtes verbunden ist, variablen Klemmenspannungen exponiert werden. In diesen Stromkreis ist ein Galvanometer eingeschaltet. Dem Troge parallel liegt ein aperiodisches Voltmeter.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem cylindrischen oder U förmigen Gefäss, die Elektroden aus blanken Platindrähten, die in ihrer oberen Hälfte in Glasröhrchen eingeschmolzen waren. Nach Kontrolle mit einem besonders hierzu eingerichteten Gefäss zeigte sich, bei gleichzeitiger Messung der Leitfähigkeit, dass das Glied iw vernachlässigt werden konnte.

Im Ganzen ergab sich als Mittel aus etwa 20 Versuchsreihen sehr scharf der Wert 1,95 Volt als Zersetzungsspannung für Kochsalzlösungen. Es kamen vierfach normale, wie $^1/_{10}$ normale Lösungen in Anwendung, eine erhebliche Differenz der Zersetzungsspannung war nicht vorhanden. Es kann somit übereinstimmend mit den Angaben von Le Blanc nicht bezweifelt werden, dass dies der Zersetzungswert des Kochsalzes ist.

Elektrolysiert man jedoch eine Kochsalzlösung, so wird es kaum gelingen 1,95 Volt als Gegenspannung zu beobachten, man erhält vielmehr stets höhere Werte: 2,3 bis 2,1 Volt im Anfang (vgl. z. B. Lunge, Handb. d. Sodaindustrie **3**, 566). Theorie und Praxis befinden sich hier nicht in Übereinstimmung. Aber dort bestimmt man die Zersetzungsspannung mit unendlich kleinen Strömen, die in Form einzelner Stromstösse auftreten, hier arbeitet man mit endlichen oft sehr erheblichen Strömen. Bei letzteren treten an der Kathode notwendigerweise grössere Mengen von Natronlauge auf, wie nach den Reaktionen bei der Elektrolyse von Kochsalz notwendig ist. Andererseits werden diese Mengen bei Anwendung von unendlich kleinen Strömen unendlich klein.

Die elektromotorischen Gegenkräfte bei der Elektrolyse ebenso wie die Zersetzungsspannung lassen sich nun durch entsprechend zusammengestellte Ketten darstellen.*) Es kommen hier zwei in Betracht, nämlich

1. $Pt \mid H_2 \mid NaCl \mid Cl_2 \mid Pt$
2. $Pt \mid H_2 \mid NaOH \mid NaCl \mid Cl_2 \mid Pt.$

Berechnung und Bestimmung der letzteren ist leicht, die Auswertung der ersteren stösst auf experimentelle Schwierigkeiten, da eine neutrale Kochsalzlösung bezüglich der Wasserstoffionen nicht scharf definiert ist.**) Die Berechnung der Natronlauge haltigen Kette ergiebt eine elektromotorische Kraft von 2,23 Volt, wenn die Natronlauge bezüglich der $\overline{OH}$-Ionen normal ist. Ist die Konzentration geringer, so erniedrigt sich die elektromotorische Kraft der Kette ein klein wenig, entsprechend den Aussagen des Massenwirkungsgesetzes. Man ersieht, dass Rechnung und Experiment sich in Übereinstimmung befinden mit den bei der Elektrolyse mit endlichen Strömen beobachteten Werten. Die Auswertung der Einzelpotentiale geschieht durch Gegenüberstellung mit einer Normalelektrode. Um die Verhältnisse ganz genau so zu gestalten, wie sie in der Praxis vorkommen, kann man bei den Messungen der Wasserstoffelektrode gegen eine Normalelektrode die Konzentration der Natronlauge dadurch ändern, dass man statt mit Wasser mit konzentrierter Kochsalzlösung verdünnt, wodurch dann den wirklichen ganz analoge Verhältnisse der Kathode entstehen. Eine Reihe solcher Messungen ergiebt, dass man in der That bei Kochsalzlösungen, in denen die Konzentration der Natronlauge sehr klein ist, z. B. $^1/_{100000}$ normal, zu Werten kommt, durch deren Einsetzung man fast vollständig den gefundenen Wert der Zersetzungsspannung 1,95 Volt erreicht. Chemisch ist man dabei, wie ersichtlich, von Kette 2 zur Kette 1 gelangt. Hierdurch ist also der Zersetzungswert des Kochsalzes auch synthetisch festgelegt.

Es erübrigt jetzt nur noch zu erfahren, ob man umgekehrt den Wert 2,1 bis 2,23 Volt für die Kette 2 nicht auch nach der Methode der Bestimmung der Zersetzungsspannung ausfindig machen könne. Das ist nun der Fall, wenn man den Kunstgriff anwendet, die kleinen Platinelektroden mit einer möglichst eng anliegenden Haut von Pergamentpapier zu umgeben. Die folgenden Zahlen sind an 9 mm langen und 0,5 mm dicken Platinelektroden, die mit Pergamentpapier umwickelt waren, gewonnen worden. Als Mittel aus einer grossen Zahl von Messungen kann man so den Werte 2,18 Volt bekommen, der hiernach den direkt bestimmten Zersetzungswert der Kochsalzlösung nach der Gleichung 2 und der Methode von Le Blanc darstellt.

Für die Ausbildung einer technischen Theorie der Kochsalzzerlegung ergiebt dies, dass im aller-

*) Nernst, Berichte d. d. chem. Ges. 30, 1547.

**) Vgl. auch Nernst, l. c.



ersten Augenblick des Stromschlusses die Gegenspannung in der That 1,95 Volt betragen muss. Aber dieser Moment hat sich bisher der Beobachtung entzogen. Die Kurve der Gegenspannungen muss dann ungemein schnell auf 2,1 bis 2,3 Volt steigen, entsprechend der Kette 2. Wir kennen die zwei allerersten Phasen der Kochsalzzerlegung. Die Kurve der Gegenspannung sinkt aber dann wieder, es ist ja auch bekannt, dass andere Reaktionen später in Kraft treten, wie die Bildung von Hypochlorit und Chlorat.

Herr Wehrlin hat im hiesigen Laboratorium die weiteren Phasen der Reaktion in Beziehung zu dem Verlauf der Kurve der Gegenkräfte bei der Kochsalzzerlegung zu bringen versucht, und insbesondere die dabei technisch wichtigen Fragen, wie Stromausbeute, Reinheit der Produkte, Einfluss des Elektrodenmaterials u. a. m. mit Hilfe des im hiesigen Laboratorium konstruierten Elektrolyseurs für zirkulierende Laugen*) untersucht. Hierüber sind spätere Mitteilungen zu machen.

*) Diese Zeitschrift III, 450.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Über **Dielektricitätskonstanten** bei tiefen Temperaturen liegen eine grössere Anzahl Veröffentlichungen von J. Dewar und J. A. Fleming vor. 1. **Notiz über die D. von Eis und Alkohol bei sehr tiefen Temperaturen.** Proc. of the Roy. Soc. **61**, 2—18 (1897). Die vom Verfasser angewandte Methode soll weiter unten beschrieben werden. Die angewandte Spannung ist hier 24,1 Volt. Die D. des Eises beträgt bei —198° 2,83 und steigt bis 11,6 bei —130°. Extrapolation ergiebt für —273° etwa den Wert 2. Das Mittel der D. des Wassers bei Zimmertemperatur ist aus vielen Messungen nach verschiedensten Methoden etwa 80. Widerstandsmessungen zeigen eine ausserordentlich geringe Leitfähigkeit bei —200°, langsames Steigen bis ca. —100°, dann ausserordentlich rapides Steigen.

Temperatur:	Widerstand ihres Kondensators:
—200°	26200,0 Megohm
—172,2	5676,0 „
—135,0	1570,0 „
—126	1130,0 „
—108,4	706,0 „
—98,8	470,0 „
—93,2	282,0 „
—88,8	118,0 „
—88,2	91,4 „
—70,2	43,4 „

Für Alkohol:	Widerstand:
—200,0°	14500,0 Megohm
—190,0	45,0 „
—186,5	9,7 „
—168,0	1,0 „

Die Methode ist in einer folgenden Arbeit: 2. **Über die D. von gewissen gefrorenen Elektrolyten bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft,** ib. **61**, 299—316 (1897) beschrieben. Ein Kondensator ist in den Stromkreis einer Batterie, zusammen mit einem Interruptor und einem Galvanometer, geschaltet. Ein geeigneter Schlüssel gestattet die Batterie auszuschalten, so dass auch die Entladeströme des Kondensators gemessen werden können. Sind die Elektricitätsmengen bei der Ladung und Entladung gleich und verändern sich nicht durch Vorschaltung eines Widerstandes, so nehmen Verf. an, dass sie keinen Verlust durch Leitung des Dielektrikums haben und es mit der Ladung eines idealen Kondensators zu thun haben. Aus den so gewonnenen Zahlen für die zur Ladung ihres Kondensators gebrauchte Elektricitätsmenge und der vor- und nachher gemessenen Kapazität ihres Kondensators mit einem Medium von bekannter Dielektricitätskonstante berechnen sie die D. der zu untersuchenden Substanzen. Ihr Kondensator besteht aus zwei Messingkonis, die ineinandergeschliffen und vergoldet durch zwei in der Achse liegende Hartgummistifte konzentrisch gehalten werden. Der innere Konus ist beweglich nach oben, um dem Druck des gefrierenden Mediums nachgeben zu können, ohne deformiert zu werden. Die grössere Entfernung zwischen den beiden Konis, die dadurch hervorgerufen wird, bedingt nach Angabe der Verf. höchstens 5% Fehler in der Kapazitätsmessung, die sie mit Recht vernachlässigen, da es bei der von ihnen gewählten Methode sicherlich auf einige Prozente mehr oder weniger Fehler nicht ankommt. Der Kondensator wurde mit der

zu untersuchenden Lösung gefüllt und der Temperatur der flüssigen Luft ausgesetzt. Die Temperatur wurde durch die Widerstandsmessung eines an die innere Wand des inneren Konus fest angelegten Platindrahtes ermittelt. Der Konus war mit Paraffin oder einem leichtschmelzenden Metall zum Teil ausgegossen, um den Platindraht zu halten. Die angewandten Ladespannungen betrugen 100, 20 und 1,43 Volt, und zwar arbeiteten Verf. im allgemeinen bei tiefen Temperaturen mit 100 Volt, gingen dann an irgend einer Stelle zu 20 und später zu 1,43 Volt über. Aus dem grossen Zahlenmaterial sei ein Beispiel herausgegriffen, und zwar aus einer späteren Arbeit:

Ammoniummolybdat.

t^0	Dielektricitäts-konstante	Spannung
— 202,0	2,94	98,7
— 150,2	82,80	1,434
— 119,4	90,4	1,434
— 88,5	96,4	1,434

Es ist wohl überflüssig, mehr Beispiele zu geben. Im allgemeinen haben alle mit hohen Spannungen gemessenen Dielektricitätskonstanten ganz verständige Werte, während sämtliche bei 1,4 Volt gemessenen ganz ungeheuerliche Werte zeigen. — Zur Erklärung dieser Erscheinung und überhaupt zur Wertschätzung der Messungen von Dewar und Fleming veröffentlicht R. Abegg eine Notiz: **Über die Depolarisationsgeschwindigkeit von Elektroden und über Dielektricitätskonstanten bei tiefen Temperaturen** in Wied. Ann. **62**, 249—258. Verf. zeigt an Versuchen, dass die Depolarisationsgeschwindigkeit von elektrolytisch polarisierten Elektroden einen sehr grossen Temperaturkoeffizienten besitzt wegen der sich sehr mit der Temperatur verringernden Diffusionsgeschwindigkeit. Es ist also sehr gut denkbar, dass der Ladestrom elektrolytischer Kondensatoren mit ihrem Entladestrom bei tiefen Temperaturen völlig gleich ist. Dann ist aber die Methode von Dewar und Fleming durchaus nicht mehr einwandsfrei, sondern es ist wahrscheinlich, dass das, was sie gemessen haben, nicht dielektrische, sondern zum grossen Teil Polarisationskapazität ist. Diese muss aber da am meisten von Einfluss sein, wo niedrige Spannungen unterhalb des Zersetzungspunktes angewendet wurden, und es zeigt sich ja auch, dass bei der Spannung 1,43 die ungeheuerlichen Werte zu Tage treten. — Es seien hier noch ganz kurz die weiteren Veröffentlichungen von Dewar und Fleming erwähnt: **3. Die Dielektricitätskonstanten von Eis, Glycerin, Nitrobenzol und Äthylenbromid** (Proc. of the Roy. Soc. **61**, 316—330), **4. von einigen organischen Körpern**, ib. **61**, 358—367, **5. von Metalloxyden, gelöst oder suspendiert in Eis**, ib. **61**, 368—396, **6. von gefrorenen Elektrolyten**, ib. **61**, 381—396, **bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft**. Auch die Zahlen dieser Arbeiten zeigen deutlich die Richtigkeit von Abeggs Einwänden. Es ist zu verwundern, dass Dewar und Fleming den ausserordentlich sichtbaren Einfluss der Spannung nicht erkannt haben. So hat das mit 100 Volt gemessene Lithiumhydrat bei — 200° $D = 3$, das mit 1,43 Volt gemessene Natriumhydrat dagegen 133 etc. etc. Ausserdem haben Verf. gar keine Rücksicht darauf genommen, in welchem Zustande sich die untersuchten Substanzen befanden, ob fest oder flüssig. Wo Substanzen untersucht wurden, die elektrolytisch nicht leiten, hat, falls sie rein sind, die Spannung natürlich keinen Einfluss. An denen zeigte sich denn auch, dass in der Gegend des Schmelzpunktes der Temperaturkoeffizient der Dielektricitätskonstante, der bei allen festen Substanzen positiv zu sein scheint, umkehrt und negativ wird. Die Dielektricitätskonstante ist z. B. bei Amylalkohol zuerst 2—2,5, wächst dann stark, wahrscheinlich infolge von allmählichem Schmelzen, bis 43 bei — 133° (Berechnung nach Abeggs Formel: $D = c \cdot e^{-\frac{T}{190}}$ ergab 34,2), um dann wieder zu fallen. Um noch ein Beispiel zur Beleuchtung des Wertes der Messungen von Dewar und Fleming zu geben, so ist für reines Eis bei — 160° $D = 2{,}73$ für Eis, etwas pulverisierten Schwefel enthaltend, $D = 5{,}44$, ersteres mit 100, letzteres mit 1,43 Volt gemessen, was Verf. für annähernde Übereinstimmung erklären. H. D.

Unsere Kenntnisse und Anschauungen über die elektrolytische Bildung der Überschwefelsäure. F. Richarz, Berl. Ber. **30**, 1826 und 1827 (1897). Eine Prioritätserklärung über die im Vortrag von Nernst (s. Ref. IV, 234) erwähnte Bildung der Überschwefelsäure in Bezug auf ihre Darstellung und die Anschauung über den Vorgang bei diesem Prozess. Weiter hebt Verf. hervor, dass das plötzliche Ansteigen des Stroms mit dem Überschreiten der Spannung 1,08 bei der Schwefelsäureelektrolyse bereits von Helmholtz und sodann

von ihm selber beobachtet sei (Bildung von H_2O_2; s. diese Ztschr. III, 102, ref.). (Das Wesentliche und Neue in dem Vortrag von Nernst ist doch wohl die getrennte Beobachtung der Vorgänge an Kathode und Anode, und die daraus gefundene Erklärung der Diskrepanz zwischen der sichtbaren Zersetzung des Wassers (1,68) und der Spannung der Wasserstoff-Sauerstoffkette (1,08); dass oberhalb 1,08 Volt eine geringe Zersetzung stattfindet, ist schon wiederholt gefunden und beschrieben worden, aber die Auffassung von Nernst und Glaser ist von der des Verf. gänzlich verschieden (vergl. auch Jahrbuch der Elektrochemie III, S. 39), so dass Nernst, wenn er Richarz erwähnt hätte, dies nur polemisch hätte thun können.) H. D.

Über die Anwendung der Elektrolyse der Kupfersalze für die quantitative Zuckeranalyse. G. Tarulli, Gaz. Chem. **26** (2), 485 bis 494. Verf. bestimmt sowohl die vorher titrierte Fehlingsche Lösung nach der Reduktion des Kupfers durch den Zucker elektrolytisch auf ihren Kupfergehalt, als auch das reduzierte Kupfer nach Lösung in Säure, und vergleicht die Resultate. Für Analyse 2 wird das Kupfer in 3 Teilen HNO_3 und 8 Teilen H_2SO_4 gelöst. Die Bestimmungen ergaben recht gute Übereinstimmung. H. D.

Zwei Methoden zur Messung der Dielektricitätskonstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen. P. Drude, Ztschr. phys. Chem. **23**, 265—325 (vergl. auch W. A. **60**, 500; Berl. Ber. **30**, 940; W. A. **61**, 466 etc. etc., sowie Ref. dies. Ztschr. IV, 98). Je schnellere Schwingungen man verwendet, desto weniger stört die Leitfähigkeit bei der Messung der Dielektricitätskonstante. Während sich z. B. die Dielektricitätskonstante des Wassers durch elektrostatische Versuche überhaupt nicht nachweisen lässt, da es sich als einfacher Leiter verhält, ist für schnelle Schwingungen sogar Flusswasser absoluter Isolator, d. h. man nimmt die Dielektricitätskonstante wahr, nicht aber die Leitfähigkeit. Je besser leitend nun wässerige Lösungen werden, desto mehr verschwindet der Einfluss der Dielektricitätskonstante und die Energie der elektrischen Schwingungen wird absorbiert, d. h. in Wärme umgesetzt. Geht man noch weiter in der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Substanz, so wirkt sie einfach als Leiter. Die Leitfähigkeit äussert sich als Absorption, als Wärme. Bei Metallen schliesslich nimmt man wiederum keine Absorption wahr, weil, je höher die Leitfähigkeit, desto kleiner die Erwärmung. Die betreffenden Schwingungen werden also nur von Halbleitern absorbiert. Man würde nun deshalb am besten möglichst kurze Schwingungen benutzen, wenn hier nicht die „anomale Absorption" bei manchen Substanzen einträte (s. eingangs erwähntes Ref.). Deshalb benutzt Verf. Schwingungen von gewisser mittlerer Periode, die den Einfluss der Leitfähigkeit und der anomalen Absorption möglichst eliminieren. Zwar scheint auch die Dielektricitätskonstante selber von der Schwingungszahl bei einigen Substanzen abzuhängen (z. B. nimmt sie bei Alkohol mit wachsender Schwingung ab), doch sind diese Fehler nicht sehr gross.

Der Wellenerreger, dessen sich Verf. bei den Methoden bedient, besteht aus zwei halbkreisförmigen sich gegenüberliegenden Drähten, zwischen deren zwei in Kugeln auslaufende Enden durch ein

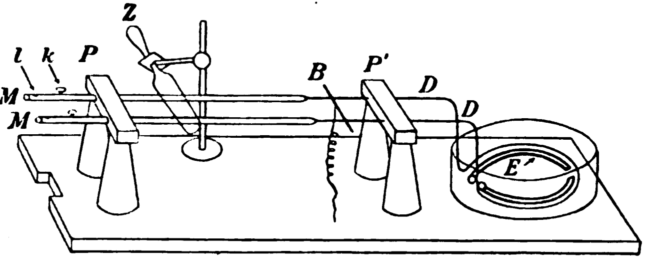


Fig. 89.

Induktorium ein Funkenspiel erregt und durch einen geeigneten Mechanismus sehr genau variiert werden kann. Um dieselben läuft ein kreisförmig gebogener Draht, dessen beide Enden aus dem das ganze enthaltenden Petroleumbad heraus und weiter parallel in zwei 25 cm lange Messingröhren (*M* Fig. 89) auslaufen, die etwa 2 cm Achsenabstand von einander haben. *P* und *P'* sind Ebonitstützen. Bei *k* sitzen kleine Schrauben, bei *l* kleine Löcher zur Aufnahme eines Tropfens Quecksilber, das den Kontakt mit den in den Röhren zu verschiebenden Kupferdrähten (s. w. u.) sichern soll. *B* ist ein fest auf den Drähten liegender zur Erde abgeleiteter Metallbügel, 7 cm hinter der Biegung *D*. 16 cm hinter *B* ist eine Zehnder'sche Röhre gelegt, die zweckmässig elektrolytisch eingeführtes Natrium enthält.

Das Prinzip der ersten Methode ist, die Wellenlänge der vom Erreger erzeugten Schwingungen in der Luft und in der zu untersuchenden Substanz

zu vergleichen. Dieses Verhältnis, n, der elektrische Brechungsexponent, ist gleich der Quadratwurzel aus der Dielektricitätskonstante, falls keine anomale Absorption besteht. Zur Messung der Wellenlänge in Luft werden in die Messingröhren die Enden einer Kupferdrahtleitung d (Fig. 90) gesteckt, die um die um c bewegliche Ebonitstütze R

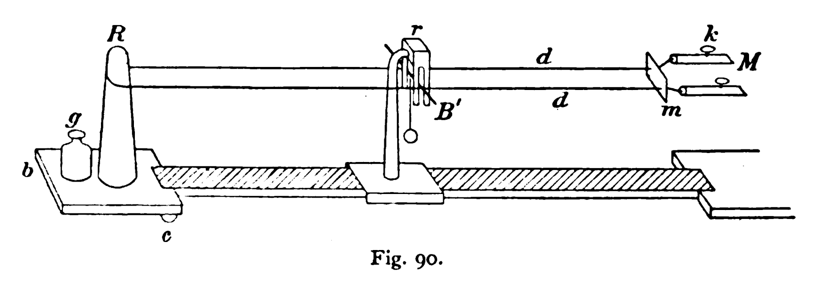


Fig. 90.

geschlungen und so straff gehalten wird, ev. durch Aufsatz eines Gewichtes g. Über den Drähten d liegt ein Metallbügel B', der sich durch die Gabel r verschieben lässt und zwecks sichereren Kontaktes mit einer Kugel beschwert ist. m ist eine Ebonitplatte. Der die Gabel haltende Schlitten gleitet auf einem Maassstab, um die Verschiebungen ablesen zu können. Die Vakuumröhre leuchtet nur dann auf, wenn B' um ein Multiplum einer halben in der Luft gemessenen Wellenlänge der elektrischen Schwingungen entfernt ist.

Messung der Wellenlänge in der zu untersuchenden Flüssigkeit wird folgendermaassen vorgenommen: Die Drähte s (Fig. 91), die durch einen mit der Flüssigkeit gefüllten Glaskasten gehen, sind in M (Fig. 89) so tief eingeschoben, dass die Flüssigkeitsschicht 4 mm hinter dem vorhin beobachteten ersten Knotenpunkt in Luft liegt. B' ist wiederum der durch die Gabel g verschiebbare Metallbügel, i ein Index zum Ablesen der Verschiebungen. Durch Aufleuchten der Vakuumröhre werden verschiedene Knotenpunkte ermittelt, und so die Wellenlänge gemessen. Wegen der kleinen Querdimensionen des Glastroges ist eine Korrektion anzubringen, die um so grösser ist, je grösser der Unterschied von λ in Luft und λ' in der Flüssigkeit. Der Quotient der Wellenlängen $\frac{\lambda}{\lambda'}$ ist der Brechungsquotient, sein Quadrat die Dielektricitätskonstante. Die Temperatur ist genau zu ermitteln. Man kann die Dielektricitätskonstante ε mit weniger als 1 % Fehler erhalten, wenn ε recht gross ist, d. h. viele Knotenpunkte beobachtbar sind.

Bei absorbierenden Flüssigkeiten nimmt man nicht mehr so starke Unterschiede im Leuchten der Vakuumröhre wahr. Bei stark absorbierenden nur ein erstes Minimum, schliesslich hört die Röhre ganz auf zu leuchten (z. B. bei stark absorbierenden Flüssigkeiten von kleiner Dielektricitätskonstante). Dann kann man durch Verlängerung des Bügels B die elektrischen Schwingungen wieder verstärken. Man muss dann λ in Luft noch einmal bestimmen. Bei absorbierenden Flüssigkeiten ist $\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2)$, wo $\varkappa$ der Absorptionsindex der Lösung ist, mit der Bedeutung, dass die Amplitude der elektrischen Schwingungen nach Durchlaufen einer Wellenlänge λ' im Verhältnis $1 : e^{2\pi\varkappa}$ schwächer geworden ist. (Es zeigte sich bei Versuchen, dass die Dielektricitätskonstante von Lösungen nicht wesentlich von der des reinen Wassers verschieden ist.) $\varkappa$ für leitende Flüssigkeiten lässt sich theoretisch berechnen (siehe Original). Bei anomal absorbierenden Substanzen ermittelt man $\varkappa$, indem man die Anzahl beobachtbarer Resonanzlagen sucht; wenn eine wässerige Lösung dieselbe Anzahl aufweist, ist $\varkappa$ für beide annähernd gleich, und $\varkappa$ für die Lösung wird berechnet.

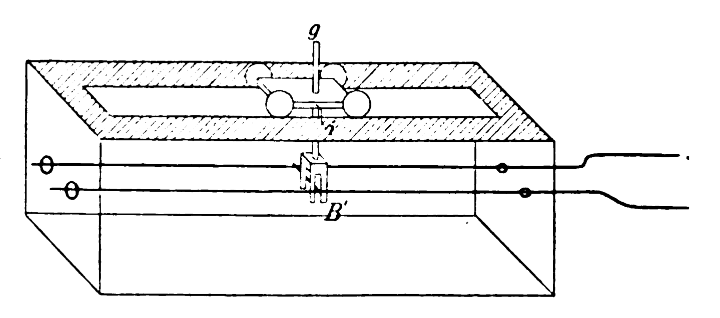


Fig. 91.

Vorzug der zweiten Methode ist, die Anwendbarkeit von ganz kleinen Substanzmengen und festen Körpern, allerdings auf Kosten der Genauigkeit ($1\frac{1}{2}$ — 2 %).

Das Prinzip der Methode beruht darauf, in die Röhren MM (Fig. 92) zwei an ihrem hinteren Ende

einen Kondensator tragende Drähte *ee* so weit einzuschieben, dass die Leitung hinter dem Bügel *B* (vgl. Fig. 89) in elektrischer Resonanz steht mit den vor *B* durch den Erreger erzeugten Schwingungen. Diese Resonanz kann man allemal erreichen, wenn die Drähte *ee* auf eine passende Länge in *MM* eingeschoben werden. Diese Länge kann nun offenbar nur abhängen von der Kapazität des Endkondensators der Drähte *ee*. Wenn man ihn also mit Flüssigkeit beschickt, so kann man deren Dielektrizitätskonstante aus der Rosonanzlage bestimmen, falls man die Kapazität des leeren Kondensators kennt oder misst.

Die Drähte *e* tragen an ihrem Ende eine Ebonitplatte, mit Handgriff *c*, in dessen Rillen bei *r* die Zuleitungen (Platindrähte *p* Fig. 93) des Gefässes

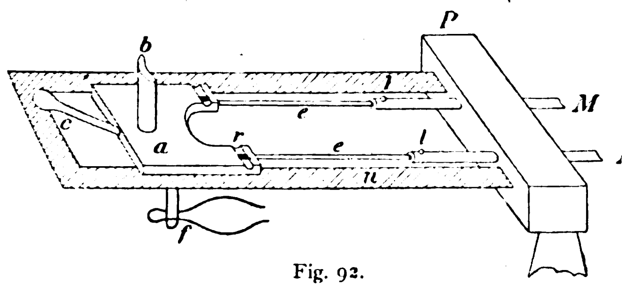


Fig. 92.

gelegt werden. Das Gefäss liegt an *b* an. Fig. 93 zeigt einige Gefässe, die mit Kork verschlossen (Thermometer!) ca. $^1/_4$ ccm Substanz enthalten.

Form *a* und *b* sind für grössere oder kleinere Dielektrizitätskonstanten, *c* und *d* zum Einhängen in ein durch *f* (Fig. 92) gehaltenes Paraffinbad, zur Messung bei verschiedenen Temperaturen. *d* speziell ist für Messung von Substanzen, bei deren Schmelzen oder Erstarren das Glas Gefahr läuft, zertrümmert zu werden, da sich das Glas leicht ersetzen lässt. Der bewegliche Teil (Fig. 92) wird so lange hin- und hergeschoben, dass man maximales Leuchten der Vakuumröhre wahrnimmt.

Der Nullpunkt des Apparates sei die Einstellung, bei der ein Metallstück den Glaskolben ersetzt und Leuchten stattfindet; *l* ist die Einstellung mit dem Kolben. Man macht sich immer praktisch für jeden Kolben eine Kurve mit Substanzen von bekannter Dielektricitätskonstante der Abhängigkeit der Dielektricitätskonstante von *l*, und kann dann das gesuchte ε sofort ablesen. Als Aichflüssigkeiten schlägt Verfasser Mischung von Aceton und Benzol oder Aceton und Wasser vor, für deren ε er eine Tabelle mitteilt. Wird der kurze Bügel *B* durch einen längeren ersetzt, so ist eine Korrektion anzubringen. Für Messung vom Temperaturkoeffizienten benutzt man oben erwähntes Bad, feste Körper lässt man im Kolben (am besten in *d* Fig. 93), erstarren.

Resultate. Mischungen von Methylakohol und Wasser zeigten eine durchaus stetige Veränderung der Dielektricitätskonstante mit der Verdünnung des Wassers. Die Kurve ε als Abscisse, Prozentgehalt als Ordinate hat keine Knicke, wie von Thwing gefunden ist (Ztschr. phys. Ch. **14**, 286, 1894), ebensowenig wie eine Mischung von Propionsäure und Wasser. Für erstere Mischung aus der Mischungsregel berechnete Werte stimmten gut mit den beob-

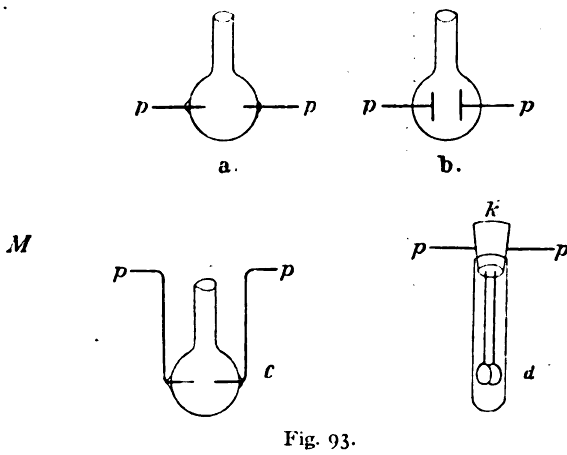


Fig. 93.

achteten; ebenso für Aceton und Benzol und Aceton und Wasser. Diese stimmten aber durchaus nicht mit den nach Clausius und Mossotti berechneten Werten.

In folgender Tabelle stehen unter n^2 die nach erster, unter ε die nach der zweiten Methode gefundenen Werte. Unter ϑ stehen, falls beide Methoden benutzt wurden, die Temperaturen der Reihenfolge nach. $\varkappa$ ist der Absorbtionsindex. ? bedeuten rohe Messungen, ebenso sind die meisten Messungen von $\varkappa$ nicht sehr genau. Die genauen sind durch ! gekennzeichnet. *f* neben den Namen der Substanz bedeutet fest.

Bei Messungen über den Einfluss der Temperatur zeigte sich, dass für Wasser in der Nähe von 17° $\Delta\varepsilon = -0{,}45\,\%$ pro Grad ist, bei höheren Temperaturen etwas kleiner (Ratz und Franke fanden unabhängig $-0{,}62\,\%$). Thwings Messungen sind von allen verschieden, Maximum bei 4°. Methylalkohol: bei 17° $\Delta\varepsilon = -0{,}57\,\%$ Isobutylformat bei 20° $\Delta\varepsilon = -0{,}5\,\%$. $\varkappa$ hat für alle Substanzen, mit alleiniger Ausnahme von Akonitsäureester und

Benzalmalonsäureester (Umlagerungen ?) einen negativen Temperaturkoeffizienten. Zum Schluss stellt Verfasser einige Betrachtungen über anomale Absorption und Dispersion an, wegen derer auf eingangs erwähntes Referat in dieser Zeitschrift und auf die Originale verwiesen sei. H. D.

Substanz	Formel	n^2	ε	ϑ 0	x
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	4,40	4,36	18;18	
Amyläther	$(C_5H_{11})_2O$	3,08	2,93	16;21	
Methylformiat	$H \cdot COOCH_3$		8,87	19	
Äthylformiat	$H \cdot COOC_2H_5$		8,27	19	
Propylformiat	$H \cdot COOC_3H_7$		7,72	19	
Isobutylformiat	$H \cdot COOC_4H_9$		6,41	19	
Amylformiat	$H \cdot COOC_5H_{11}$		5,61	19	
Methylacetat	$CH_3 \cdot COOCH_3$		7,03	20	
Äthylacetat	$CH_3 \cdot COOC_2H_5$		5,85	20	
Propylacetat	$CH_3 \cdot COOC_3H_7$		5,65	19	
Isobutylacetat	$CH_3 \cdot COOC_4H_9$		5,27	19,5	
Butylacetat (*n*)	$CH_3 \cdot COOC_4H_9$		5,00	19	
Amylacetat	$CH_3 \cdot COOC_5H_{11}$		4,79	19	
Phenylacetat	$CH_3 \cdot COOC_6H_5$		5,29	19	
Äthylpropionat	$C_2H_5 \cdot COOC_2H_5$		5,68	18,5	
Äthylbutyrat	$C_3H_7 \cdot COOC_2H_5$		5,12	18	
Äthylvalerat	$C_4H_9 \cdot COOC_2H_5$		4,70	18	
Methylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOCH_3$		6,62	18	
Äthylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$		6,04	19	
Isobutylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_4H_9$		5,43	18	
Amylbenzoat	$C_6H_5 \cdot COOC_5H_{11}$		4,99	19	0,02
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	20,7	—	17;17	
Methyläthylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$		17,8	17	
Diäthylketon	$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$	17,0	17,0	15;17	
Methylpropylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$		15,1	17	
Methylbutylketon (tertiär)	$CH_3 \cdot CO \cdot C_4H_9$		12,2	17	
Dipropylketon	$C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$		12,6	17	
Methylhexylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$		10,5	17	
Äthylphenylketon	$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$		15,5	17	0,04
Acetophenon	$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$		15,6	21	
Acetaldehyd	$CH_3 \cdot CHO$	21,8	21,1	10;21	
Propylaldehyd	$C_2H_5 \cdot CHO$		18,5	17	
Valeraldehyd	$C_4H_9 \cdot CHO$		10,1	17	
Benzaldehyd	$C_6H_5 \cdot CHO$	17,7	16,9	15;22	< 0,02
Salicylaldehyd	$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CHO \end{smallmatrix}$		17,9	17	0,06
Wasser	$H \cdot OH$	81,7	—	17;	
Methylalkohol	CH_3OH	33,2	32,5	16	0,08!
Äthylalkohol	$C_2H_5 \cdot OH$		21,7	15	0,21!
Propylalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$		12,3	15	0,41!
Isopropylalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$		15,4	20	0,24!
Butylalkohol:					
normal	$C_4H_9 \cdot OH$		7,6	19	0,45!
sekundär	„		11,4	19	0,33!
tertiär	„		6,5	19	0,40!
Isobutylalkohol	„		6,1	18	0,47!
Amylalkohol	$C_5H_{11} \cdot OH$		5,4	22	0,43!
Heptylalkohol	$C_7H_{15} \cdot OH$		4,1	21	0,31!
Allylalkohol	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OH$		20,6	21	0,07!
Benzylalkohol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$		10,6	21	0,19!
Glycerin	$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$		16,5	20	0,42!
Ameisensäure	$H \cdot CO \cdot OH$	58,5	57,0	16;21	0,08!
„ *f*	„		19,0	2	0,17?
Essigsäure	$CH_3CO \cdot OH$	6,29	6,46	19;20	0,07!
„ *f*	„		4,1	2	0,19
Proprionsäure	$C_2H_5 \cdot CO \cdot OH$	3,15	—	17;	0,03
Buttersäure, normal	$C_3H_7 \cdot CO \cdot OH$	2,70	2,85	17;20	< 0,02
Isobuttersäure	$C_3H_7 \cdot OH \cdot OH$		2,60	20	< 0,02

Substanz	Formel	n^2	ε	ϑ 0	x
Valeriansäure, normal	$C_3H_7 \cdot CO \cdot OH$		2,67	20	< 0,02
Isovaleriansäure	$C_4H_9 \cdot CO \cdot OH$	2,46	2,74	16;20	< 0,02
Milchsäure, - (Gärungs-)	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$		19,2	19	0,25
Benzol*), auch *f*	C_6H_6	2,26	—	18;	
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$		2,31	19	
Xylol, ortho-	$C_6H_4(CH_3)_2$		2,57	17	
„ meta-	„		2,37	17	
„ para-	„		2,20	17	
Kumol (Isopropylbenzol)	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$		2,42	18	
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	7,14	7,15	14;21	< 0,02
„ (aus Sulfat)	„		7,15	18	< 0,02
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$		26,0	21	< 0,02
Benzylcyanid	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$		15,0	19	< 0,02
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$		34,0	17	0,05
Äthylnitrat	$C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$		19,6	17	
Äthyljodid	C_2H_5J	7,42	7,38	18;18	
Äthylbromid	C_2H_5Br	8,9	—	18;	
Acetylchlorid	$CH_3 \cdot COCl$		15,4	18	
Kohlenstofftetrachlorid	$C(Cl)_4$		2,18	17	
Schwefelkohlenstoff	CS_2		2,64	17	
Chloroform	$CHCl_3$		4,95	17	
Bromoform	$CHBr_3$		4,43	17	
Chloral	$CCl_3 \cdot CHO$		6,67	20	
Chloralhydrat	$CCl_3CH(OH)_2$		13?	65	0,03
„ *f*	„		3,3?	19	< 0,02
Phenol	$C_6H_5 \cdot OH$		9?	50	< 0,02
„ *f*	„		4,3?	10	< 0,02
Kreosol	$(CH_3)(C_6H_3)(OCH_3)(OH)$		6?	17	0,28
Monobromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$		4,72	19	0,05
Phenylessigester	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$		5,29	21	
Phenylessigsäure	$C_6H_5 \cdot CH_2COOH$		4,0?	85	< 0,02
„ *f*	„		3,2?	20	< 0,02
Phenylacetaldehyd	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$		4,78	20	< 0,02
Cyanessigester	$CN \cdot CH_2COOC_2H$		26,7	18	0,06
Benzaldoxim	$C_6H_5CH : N(OH)$		3,34	20	0,06
Lävulinsäureester	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$		11,9	21	
Phtalid	$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} > O$		36?	75	
„ *f*	„		4?	20	
Furfurol	$\begin{smallmatrix} CH : CH \\ CH : C(CHO) \end{smallmatrix} > O$		39,4	23	< 0,02
Diphenylmethan	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$		2,6	27	
„ *f*	„		2,7	17	
Kohlensäureester	$CO(OC_2H_5)_2$		3,15	21	
Acetal	$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$		3,59	21	
Oxalsäuredimethylester	$(COOCH_3)_2$		9,2?	65	
Oxalsäuredimethylester *f*	„		3,1?	20	
Oxalsäurediäthylester	$(COOC_2H_5)_2$		8,08	21	

*) Ein Präparat aus Anilin und ein anderes (Marke: thiophenfrei) gaben völlig gleiche Resultate. Ebenso war für starres Benzol ($\vartheta = 2^0$) ε nicht merklich verschieden.



Substanz	Formel	ε	ϑ_0	$\varkappa$
Acetessigester	$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$	15,7	22	
Malonsäureester	$COOC_2H_5\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$	7,70	21	
Oxalessigester	$COOC_2H_5\cdot C(OH):CH\cdot COOC_2H_5$	6,0	19	0,25
Oxalproprionsäureester	$COOC_2H_5\cdot C(OH):C(CH_3)\cdot COOC_2H_5$	8,9	19	0,19
Benzoylessigester	$C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot COOC_2H_5$	14,3	20	0,24
„	$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$	11 ?	65	$<$ 0,02
Inaktiver Äpfelsäureester	$COOC_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COOC_2H_5$	10,0	18	0,25
Oxymethylenphenylessigester	$CH(OH):C(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$	4,9	20	0,27
Formylphenylessigester	$CHO\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$	3,0	20	$<$ 0,02
Oxymethylenacetessigester	$CH_3\cdot CO\cdot C\cdot COOC_2H_5$ $\ddot{C}H\cdot OH$	7,6	21	0,08
Oxymethylenmalonester	$COOC_2H_5\cdot C\cdot COOC_2H_5$ $\ddot{C}H\cdot OH$	6,50	22	0,09
Oxymethylenbenzylcyanid	$CN\cdot C(C_6H_5):CH(OH)$	5 ? ?	180	0,30 ?
„ *f*	„	6 ? ?	20	
Oxymethylenkampfer	$C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{\dot{C}:CH\cdot OH}{\dot{C}O}$	12,4 ?	97	0,05
„ *f*	„	5,1 ?	30	0,05
Pulegon	$CH_3\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH_3)_2$	9,50	19	$<$ 0,02
Karvenon	Isom. Kampfer (event. mit OH)	18,0	20	0,12
Bihydrokarvon	$CH_3\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3}{\leqslant CH_2}$	8,53	19	$<$ 0,02
Terpineol	$CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_2\cdot CH_2}{\leqslant CH\cdot CH_2}>CH\cdot C\begin{matrix}\diagup OH\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	2,75	20	$<$ 0,02
Safrol	$CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O[3]}{O[4]}C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$	3,06	21	
Isosafrol	$CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O[3]}{O[4]}C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$	3,33	21	
Dibenzoylmethan	$C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$	10,6 ?	90	0,08
„ *f*	„	3,6 ?	20	$<$ 0,02
„ (nicht acid)	$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$	7,6 ?	90	0,14
„ „ *f*	„	3,6	20	
Acetylaceton	$CH_3\cdot C(OH):C:C(OH)\cdot CH_3$	26,0	22	
Benzoylaceton	$CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$	15,4 ?	80	$<$ 0,02
„ *f*	„	2,8 ?	20	
Benzoylacetessigester	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CO}{CH_3\cdot C(OH)}\geqslant C\cdot COOC_2H_5$	8,4	21	0,26
Acetonoxaläthylester	$CH_3\cdot C(OH):C:C(OH)\cdot COOC_2H_5$	16,4	19	0,09
Acetonoxalmethylester	$CH_3\cdot C(OH):C:C(OH)\cdot COOCH_3$	15,4 ?	67	0,06
„ *f*	„	2,3 ?	6	
Acetophenonoxaläthylester	$C_6H_5\cdot C(OH):C:C(OH)\cdot COOC_2H_5$	7,9 ?	46	0,24
„ *f*	„	3,3 ?	18	$<$ 0,02
Acetophenonoxalmethylester	$C_6H_5\cdot C(OH):C:C(OH)\cdot COOCH_3$	12,8 ?	70	0,14
„ *f*	„	2,8 ?	18	
Salicylsäureäthylester	$COOC_2H_5\cdot C_6H_4(OH)$	8,2	21	0,07
Salicylsäuremethylester	$COOCH_3\cdot C_6H_4(OH)$	8,8	21	0,07
Äthyläthersalicylsäureäthylester	$COOC_2H_5\cdot C_6H_4(OC_2H_5)$	7,0	21	0,06
Methyläthersalicylsäuremethylester	$COOCH_3\cdot C_6H_4(OCH_3)$	7,7	21	0,07
Succinylobernsteinsäureester	$COOC_2H_5\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot COOC_2H_5$	3 ?	130	
„ *f*	„	2,5 ?	19	
Hagemann'sche Ester*)	$CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\leqslant CH\cdot CO}{< CH_2\,CH_2}>CH\cdot COOC_2H_5$	17,6	20	0,09
„ „	$CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\leqslant CH\cdot C(OH)}{< CH_2\cdot CH_2}\geqslant C\cdot COOC_2H_5$	10,4	20	0,27
Zimmtsäureester	$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOC_2H_5$	5,26	19	0,08
Benzalmalonsäureester	$C_6H_5\cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$	4,3 ?	21	0,15
Akonitsäureester	$CH_5 — C == CH$ $CO\dot{O}C_2H_5\,CO\dot{O}C_2H_5\,CO\dot{O}C_2H_5$	5,65	21	0,19
Äthenyltrikarbonsäureester	$CH_2(COOC_2H_5)\cdot CH(COOC_2H_5)_2$	6,45	19	0,08
Isakonitsäureester	$C(COOC_2H_5)\cdot CH:CH\cdot COOC_2H_5$	7,1	20	0,11
frisch destilliert	$\ddot{C}<\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OH}$			
„ zwei Jahre alt	Mischung	6,0	20	0,11

*) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 281 ff. — J. A. Callenbach, Dissertation. Leipzig, 1896. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 639 (1897).



Substanz	Formel	ε	ϑ 0	κ
Isakonitsäureester, fünf Jahre alt	$CH(COOC_2H_5)_2 \cdot CH:CH \cdot COOC_2H_5$	4,8	20	< 0,02
Isallylentetrakarbonsäureester	$CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2$ $\dot{C}OOC_2H_5 \quad COO\dot{C}_2H_5$	5,1	19	0,17
Dikarboxylglutarsäureester	$CH(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$	6,2	19	0,10
Äthyldikarboxylglutarsäureester	$C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$	4,7	19	0,10
Dimethyldikarboxylglutarsäureester	$C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)$ $\dot{C}H_3 \quad \dot{C}H_3$	4,1	21	0,03
Benzyläthyldikarboxylglutarsäureester	$C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2$ $\dot{C}H_2 \cdot C_6H_5 \quad \dot{C}_2H_5$	5,8 ?	20	< 0,02
Dibenzyldikarboxylglutarsäureester	$C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2$ $\dot{C}H_2C_6H_5 \quad \dot{C}H_2 \cdot C_6H_5$	2,7	20	< 0,02
Dikarboxylglutakonsäureester	$CH(COOC_2H_5)_2 \cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$ und $C(COOC_2H_5) \cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$ $\ddot{C}<^{OC_2H_5}_{OH}$	6,8	19	0,16
Äthyldikarboxylglutakonsäureester	$C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH:C(COOC_2H_5)_2$ $\dot{C}_2H_5$	4,3	19	0,03

Eine Methode, Marken und Teilstriche auf Glas hell auf dunklem Grunde sichtbar zu machen. F. F. Martens, Wied. Ann. **62**, 206 bis 208 (1897). Die Methode eignet sich vorzüglich für Herstellung gut beleuchteter Skalen für Spiegelgalvanometer. — Lichtstrahlen, die in eine Glasplatte durch die zur Platte senkrechten polierten Endflächen eintreten, treten nicht in die Luft aus, d. h. die Platte erscheint dunkel. Ritzt man jedoch die dem Beschauer abgewandte Seite, so werden hier die Strahlen reflektiert, und der Riss erscheint hell. — Um auch das Fadenkreuz hell auf dunklem Grunde leuchten zu lassen, wird in das Fernrohr eine ebenso behandelte und ebenfalls von der Seite beleuchtete Glasplatte eingelassen. H. D.

In einer Polemik zwischen den Herren E. Baur und J. Thiele einerseits und A. Hantsch andererseits **Über die Konstitution des Nitramids** (Lieb. Ann. **296**, 95—119) finden sich folgende die Leser dieser Zeitschrift interessierende Ausführungen. Hantsch und Kaufmann hatten die Leitfähigkeit des Nitramins $\mu_{32} = 1{,}95$ und $\mu_{64} = 1{,}69$ bestimmt, d. h. geringere Molekularleitfähigkeit bei grösserer Verdünnung. Baur bestimmt dagegen die Leitfähigkeiten zu:

v	μ
1,941	0,5205 ($\times 10^8$?)
1,977	0,5380
8,052	0,5995
14,580	0,7015
26,765	0,8475
63,105	1,126

und macht darauf aufmerksam, dass die Bestimmung von H. vielleicht durch die sehr leichte Zersetzbarkeit des Nitramids zu erklären sei. Sodann erfolgt ein Vergleich mit ebenfalls bei 0° bestimmter Essigsäure, wonach diese 5—6 mal stärker ist als Nitramid. Den aus der Verschiedenheit der Leitfähigkeiten von Nitramid und untersalpetriger Säure gezogenen Schluss, dass diese beiden Stoffe doch wahrscheinlich in der Struktur isomer seien, und $HN = N<^{O}_{OH}$ statt der Hantsch-schen auf Stereoisomerie deutenden Formel $HON = NOH$, bestreitet Hantsch; die oben angegebenen Leitfähigkeiten seien nicht massgebend wegen der leichten Zersetzlichkeit des Nidramids, zumal auch die aus diesen Zahlen berechnete Dissociationskonstante durchaus nicht konstant sei. H. D.



METALLE.

Austin's **Amalgamator**, U. S. A. P. Nr. 583354 vom 25. Mai 1897, ist als Schlammgerinne ausgebildet. Am tieferliegenden Ende dieses Gerinnes *1* hat man in den Boden eine Quecksilberpfanne *2* eingelassen, welche aus elektrisch nicht leitendem Materiale bestehen muss. In die Nuten *4* der Seitenwandungen dieser Pfanne schiebt man Kupferplatten *5* ein, von denen die mittlere bis auf den Boden der Pfanne reicht, während die übrigen Raum für die freie Bewegung lassen. Die gekrümmten Platten *6* sollen den Schlamm möglichst verteilen und die Geschwindigkeit desselben etwas verringern.

Eine Vertiefung *7* des oberen Gerinneteiles enthält Kohleplatten *8*, die mit einer Decke *9* aus porösem Materiale belegt sind.

Die Kohlenplatten sind durch Drähte *10* mit eine Stromquelle *11* so verbunden, dass sie in dem Gerinne als Anoden fungieren, während das Quecksilber mittels der Leitungen *12* als Kathode in den Stromkreis eingeschaltet ist.

Statt einer Pfanne aus nicht leitendem Materiale, kann auch eine solche aus Metall *13* mit einer nicht

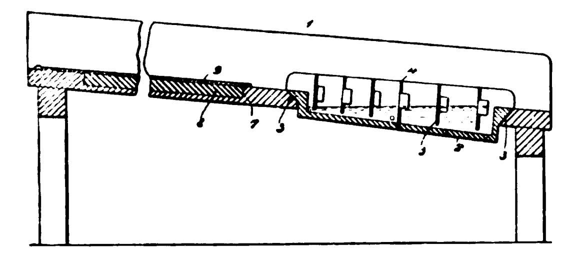


Fig. 94.

Fig. 95.

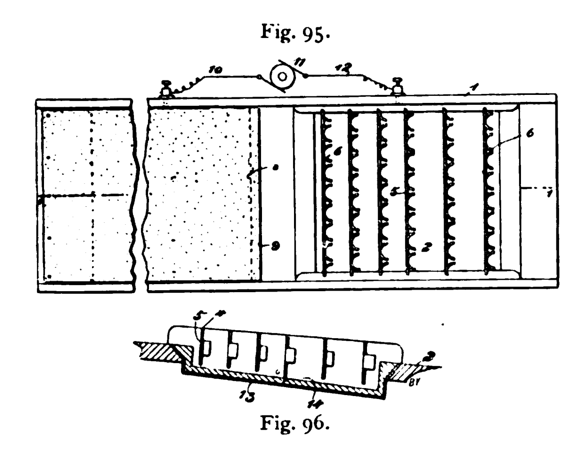


Fig. 96.

leitenden Auskleidung *14* (Fig. 96) Verwendung finden.

Während des Betriebes fliesst der Erzschlamm in der bekannten Weise über durch das Gerinne. Die schwereren Goldteilchen werden an den Platten *5* hinab in das Quecksilber gleiten, während die feineren Goldteilchen durch die amalgamierten Kupferplatten aufgefangen, zum Teil auch elektrolytisch gelöst und niedergeschlagen werden.

Die Decke *9* hat lediglich den Zweck, die Kohlenplatten *8* vor unnötiger Abnutzung zu schützen.

Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen von Aschermann. Im Anschluss an das bereits in Heft 8 beschriebene Verfahren zur Herstellung von reinem Chrom sei das folgende Zusatzpatent Nr. 94405 zu dem D. R. P. Nr. 93744 noch der Beachtung empfohlen. Der Erfinder hat in Übereinstimmung mit anderen Elektrochemikern beobachtet, dass die Herstellung von Reinmetallen im elektrischen Schmelzofen aus ihren Oxyden grosse Schwierigkeiten bietet, wenn diese ein grosses Lösevermögen für Kohlenstoff haben. Man erhält dann entweder ein Carbid, oder doch ein stark mit Kohle verunreinigtes Metall. Es ist notwendig, ein dünnflüssiges Metall als Zuschlag zu nehmen, welches sich mit dem reduzierten in statu nascendi verbindet und so dasselbe daran hindert, Kohlenstoff aufzunehmen. Aber dies allein genügt nicht. Um ein von Kohlenstoff möglichst freies Metall zu erhalten, ist es ferner notwendig, dass die Reduktion rasch verläuft und dass sie durch möglichst schwache Ströme bewirkt wird. Ganz abgesehen von dem Kostenpunkte ist dies ein wesentliches Erfordernis. Es ist bei längerer Einwirkung des Bogens oder bei Anwendung starker Ströme nicht möglich, das reduzierte Metall rein zu halten. Der Zuschlag verdampft und an seine Stelle tritt sofort der Kohlenstoff. Schliesslich verdampft auch das gewonnene Metall selbst und es bleibt nur noch Kohlenstoff in Form von Graphit zurück. Auf den Verlauf der Reduktion hat das zurückgeschlagene Metall keinen oder nur einen wenig bemerkbaren Einfluss, es dient lediglich als Schutzmittel gegen das Eindringen von Kohlenstoff. Nimmt man jedoch als Zuschlag ein Metallsulfid, so verläuft die Reaktion schnell und unter bedeutend geringerem Aufwande von elektrothermischer Kraft. Es ist also der Schwefel, welcher den Verlauf der Reduktion günstig beeinflusst. Handelt es sich darum, ein Reinmetall zu gewinnen, so nimmt man das Sulfid eines flüchtigen Metalles als Zuschlag, das sich dann aus der gewonnenen Legierung leicht durch Erhitzen abtreiben lässt. Die Versuche zeigten die besten Resultate mit Schwefelantimon ($Sb_2 S_3$). Die Mischung des Metalloxyds mit dem Metallsulfid geschah im einfachen Atomverhältnis, nur wurde das Sulfid etwas im Überschuss genommen. Das Gemisch wurde derart in den Stromkreis eines elektrischen Schmelzofens eingeschaltet, dass es die Kathode bildete. Ein Strom von 20 bis 25 Ampère genügt in allen Fällen. Das Verfahren der Gewinnung von metallischem Chrom durch Behandlung von Chromoxyd mit Schwefelantimon ist Gegenstand des Patentes Nr. 93744. Bei Aluminiumoxyd ist das Verhältnis zu Schwefelantimon wie 10:37. Die Mischung wird in einem

eisernen Tiegel in den Stromkreis eingeschaltet und sobald der Schmelzprozess begonnen hat, wird Aluminiumoxyd und Schwefelantimon zu gleichen Teilen zugesetzt. Die Anwendung von Antimonsulfid als Zuschlag empfiehlt sich auch bei der Reduktion der meisten von denjenigen Metallen, welche eine hohe Schmelztemperatur erfordern, weil gerade durch den Schwefel die Reaktion ganz erheblich beschleunigt und der Kraftverbrauch bedeutend vermindert wird.

Wichtiger jedoch als die Gewinnung von Reinmetallen erscheint die Herstellung von Metallverbindungen, besonders der Ferro- und Kuproverbindungen, die im elektrischen Ofen mit verhältnismässig schwachen Strömen gelingt, indem man das Metalloxyd mit dem entsprechenden Metallsulfid zusammenschmilzt. So wurde z. B. nach diesem Verfahren dergestellt: Ferrochrom, durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Schwefeleisen und 9 Teilen Chromoxyd, Ferromangan, aus 10 Teilen Schwefeleisen und 11 Teilen Mangandioxyd. Ganz besondere Beachtung verdient wegen seiner hervorragenden Eigenschaften das dargestellte Ferrocer. B.

Darstellung von **Beryllium** in Form seiner Legierungen. In der deutschen Patentschrift Nr. 94507 behauptet Liebmann, dass man Beryllium bisher nur im Laboratorium unter Zuhilfenahme recht umständlicher Prozesse und nur immer in sehr geringer Ausbeute gewinnen und bestimmen konnte. Hierbei will man gefunden haben, dass dieses Metall wegen seiner Luftbeständigkeit, seines geringen spezifischen Gewichtes und seiner hohen elektrischen Leitungsfähigkeit, welche weit grösser als die des Kupfers ist, für die Technik von grosser Bedeutung sein müsste, sobald dessen rentable Darstellung möglich wäre. Die geschilderten schätzenswerten Eigenschaften sollen auch den Berylliumlegierungen in entsprechender Weise zu kommen.

Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zum Gegenstand, mit Hilfe dessen das Beryllium in ökonomisch nutzbringender Weise in Form seiner Legierungen gewonnen werden kann.

Dieselbe beruht auf der von dem Erfinder gemachten Beobachtung, dass, wenn bei dem P. Lebeau'schen Versuch (Comptes rendues 1895, S. 121 und 426) des Berylliumcarbids aus Berylliumoxyd und Zuckerkohle ein Metall oder ein Metalloxyd zugegen ist, man neben dem Carbid auch die Legierung des betreffenden Metalles erhält, und zwar wird dabei die ganze Menge des letzteren in die Legierung übergeführt.

Man verfährt vorteilhaft wie folgt:

Das Metall, welches man mit dem Beryllium legieren will (z. B. Kupfer), wird vorteilhaft in Form von Drähten oder Drehspänen in entsprechender Menge mit einem feinen Gemisch von 100 Teilen Beryllerde (oder sonst einer Sauerstoffverbindung des Berylliums) und 50 Teilen Kohle in einen Tiegel gebracht und in diesem, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines elektrischen Lichtbogens, stärkster Weissglühhitze so lange unterworfen, bis die Entwickelung von Kohlenoxydgas nachlässt.

Die Legierung entsteht sofort und scheidet sich in vorzüglicher Reinheit als Regulus ab. Von dem sich gleichzeitig bildenden Carbid, welches sich etwa angesetzt hat, lässt sie sich leicht sondern.

Ein kontinuierlicher Betrieb wird dadurch ermöglicht, dass die gebildete Legierung durch eine nahe am Boden des Tiegels angebrachte seitliche Öffnung zeitweise abgestochen und frische Chargen zugegeben werden.

Es ist erforderlich, das Metall, mit welchem sich das Beryllium legieren soll, als solches zuzusetzen. Man erhält auch sehr gute, unter Umständen sogar noch bessere Resultate, wenn man dasselbe während des Prozesses gleichzeitig mit dem Beryllium durch ein geeignetes Verfahren aus seinen Verbindungen reduziert, so dass beide Metalle gewissermassen im naszierenden Zustande auf einander treffen.

Durch Zusatz von mehr oder weniger grossen Mengen des Metalles, mit welchem sich das Beryllium legieren soll, lassen sich innerhalb gewisser Grenzen an Beryllium reichere oder ärmere Legierungen erhalten. B.

Ein eigentümliches **Verfahren der Kupfergewinnung** aus Erzen von Burghardt und Rigg besteht darin, dass die zerkleinerten und gerösteten Erze mit Lösungen von Ammoniumcarbonaten ausgelaugt und dann mittels eingehängter Zinkplatten gefällt werden. Letztere sollen aus den Lösungen elektrolytisch wiedergewonnen werden. Näher auf die „Erfindung" einzugehen, dürfte wohl kaum lohnen. (Engl. P. Nr. 9388 von 1896.) B.

Apparat zur Auslaugung von Edelmetallen aus Erzen. Während nach den Erfahrungen der meisten Experimentatoren sich die gleichzeitige Lö-



sung und Fällung der Edelmetalle selbst aus reichen Erzen mittels Elektrolyse als verschwenderische Arbeit erwiesen hat, tauchen doch stets wieder Erfinder auf, welche die Übelstände der bisherigen Apparate und Methoden dieser Art beseitigen zu können glauben. Die Vorschläge von Motz (U. S. A. P. Nr. 582077 vom 4. Mai 1897) treten jedoch ein wenig aus dem Rahmen der Durchschnittserfindungen heraus, so dass wir etwas näher darauf eingehen können.

Fig. 97.

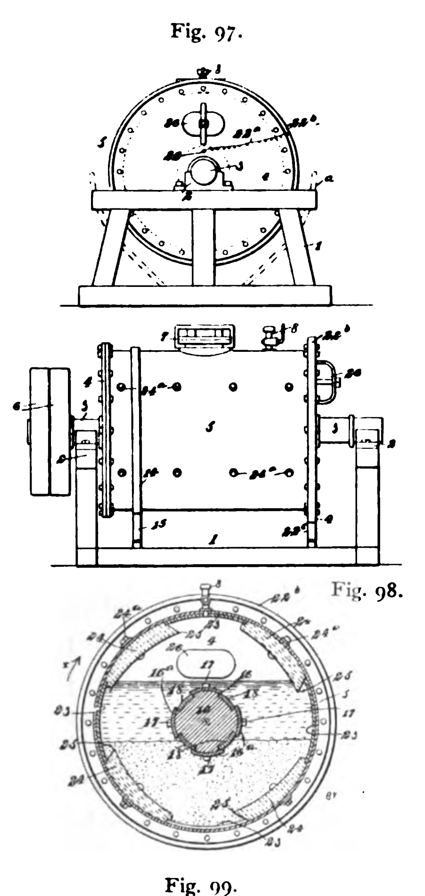


Fig. 98.

Fig. 99.

Eine Trommel *5* ist mittels der auf ihren Böden *4* angebrachten Zapfen *3* in die Lager *2* des Rahmens *1* gelagert; sie erhält durch die Riemenscheiben *6* ihren Antrieb. Bei *7* liegt ein zur Beschickung und Entleerung angebrachtes Mannloch. Das Ventil gestattet den Anschluss an eine Leitung zur Zuführung von Druckluft.

Die nach innen vorspringenden Zapfen *9* tragen eine Holzwalze *10*, deren eines Ende mit einer durch die Isolation *13* von *5* und *9* isolierten Metallplatte *11* belegt ist. Ein umgebogener Flansch *12* dieser Platte drückt auf die Enden von Kupferplatten *16* und *16a*, deren andere Enden mittels der Schrauben *17* auf der Holzwalze befestigt sind. Tiefer in die Walze *10* eingelegte Kupferplatten *18* werden durch die Platte *16* gehalten. Die Platte *16* springt, wie dies durch die punktierte Linie bei *19* angedeutet ist, ein wenig über den Rand der Walze *10* hinaus, um sich dort in einen Ausschnitt des Kopfes *20a* eines isoliert (*21*) durch *4* hindurchgeführten Bolzens *20* einzufügen. Mittels der Klemmschraube *22* und eines Drahtes oder Kabels *22a* stellt man leitende Verbindung mit einem isoliert um die Trommel gelegtem Metallbande *22b*, und endlich durch die Bürste *22c* mit der Stromquelle her. Das andere Ende der Leitung wird mittels

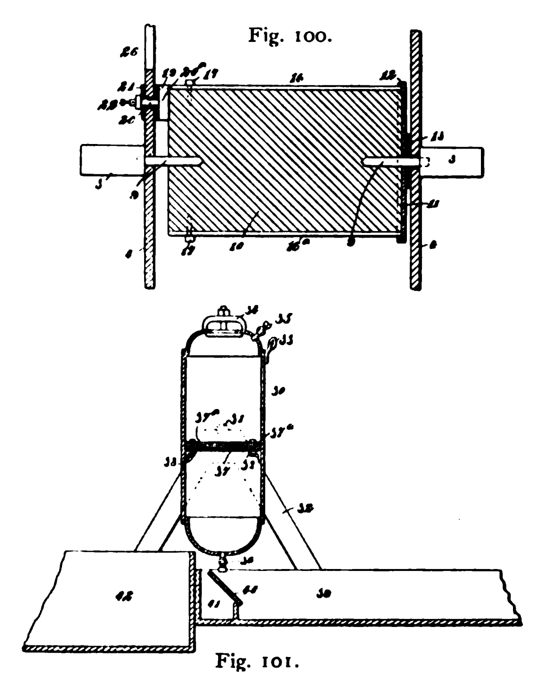


Fig. 100.

Fig. 101.

einer Bürste *15* und einem Metallreifen *14* mit Kupferplatten *23* in Verbindung gebracht, die durch Holzstäbe *24* gehalten werden. Die abgeschrägten Flächen *25* der letzteren sollen während der Drehung der Trommel in der Richtung des Pfeiles x den Schlamm von unten aus durchstechen und sein Festsetzen verhüten. Es wird auf diese Weise stets ein Teil des Erzschlammes mit gehoben und durch den mit Druckluft gefüllten Trommelraum auf die Kupferplatte des Kernes *10* geworfen.

Durch die während des Betriebes natürlich verschlossen zu haltende Öffnung *26* können nach beendigtem Betriebe die Kupferplatten der Walze *10* entfernt werden, indem man zunächst nach Lockerung der Schraube *17* die Platte *16* entfernt, und, nun im Stande, die Walze *10* zu drehen, alle übrigen

Kupferplatten durch die Öffnung *26* herausnehmen kann.

Die Beschickung besteht aus dem Erzschlamme, Cyankalium oder ähnlich wirkenden Substanzen und Quecksilber. Nach Schluss der Trommel lässt man durch das Ventil noch komprimierte Luft hinzu, beginnt zu drehen und elektrischen Strom so durch den Apparat zu leiten, dass die auf der Walze *10* befestigten Platten als Kathoden, die Platten *23* als Anoden fungieren. Die Kathoden werden also sofort amalgamiert, so dass die fortwährend mit ihnen in Berührung kommenden Goldteilchen auf ihren Oberflächen ebenfalls als Amalgame festgehalten werden. Die Druckluft soll einmal die Flüssigkeit in die Poren der Erzteilchen hineindrücken, andererseits auch noch die Lösung des Goldes durch das Cyankalium befördern. Nach hinreichend langer Einwirkung der Agentien und des Stromes bringt man die Trommel zum Stillstande, entfernt zunächst die mit Goldamalgam bedeckten Platten von der Walze *10*, dann den Erzschlamm durch das Mannloch *7*. Um das Umherspritzen des Schlammes zu vermeiden, ist die Trommel mit einem Trichter *a* umgeben, der die Masse in ein in Fig. 101 abgebildetes Filter führt. Dieses besteht aus einem cylindrischen Gehäuse *30*, das ebenfalls drehbar auf Zapfen *31* und einem Rahmen *32* gelagert ist. In eine Öse kann ein Strick oder dergleichen eingehängt werden, um das Filter *z* zu halten oder zu drehen. Auf einem durch Winkeleisen *38* gehaltenen Siebe *37* ist das eigentliche Filtermaterial *37a* befestigt. Der Schlamm wird durch das Mannloch *34* eingelassen und nach Verschluss desselben durch bei *35* zuführbare Luft entwässert. Das Filtrat fliesst bei *36* ab; es kann ja nach Stellung der Klappe *40* entweder durch das Gerinne *39* nach einem Sammelbehälter oder, wenn das Spülwasser nicht mit dem stärkeren Filtrate zusammenfliessen soll, nach Umlegen der Klappe *40* durch das Gerinne *41* getrennt abgeführt werden. Ein drittes Gerinne *42* nimmt den Filterrückstand auf; es ist am Boden derartig mit Steinen oder anderem Materiale ausgesetzt, dass sich in den Zwischenräumen des Pflasters das dem Schlamme anhaftende Amalgam beim Fortschlämmen absetzt. B.

Verfahren der Verarbeitung von Erzen, welche Gold und Silber enthalten. Von Hirsching. U. S. A. P. Nr. 581160 vom 20. April 1897. Diese Patentschrift ist augenscheinlich 19 Tage zu spät ausgegeben worden. Obwohl die Überschrift nichts von Kupfer sagt, betrifft die Beschreibung doch fast ausschliesslich ein unmögliches Verfahren der Kupfergewinnung. Die Erze, gleichgültig ob sulfidisch oder oxydisch, ob geröstet oder nicht, werden mit so viel einer Lösung von Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ammoniumnitrat behandelt, bis die Verbindung $Cu(NH_3)_2$ entstanden ist. Bei der Elektrolyse soll das Kupfer dann an der Kathode, das Ammoniak an der Anode ausscheiden. Letzteres geht natürlich wieder in den Betrieb zurück. Beiläufig wird dann am Schlusse der umfangreichen Patentschrift noch bemerkt, dass, wenn Silber und Gold mit in Lösung gegangen seien, ersteres auf Silberkathoden vor dem Kupfer elektrolytisch zu fällen sei, dass das Gold dagegen während des Betriebes allmählich zu Boden falle und gelegentlich bei einer Reinigung der Elektrolysierbehälter gewonnen werde. B.

Amalgamator von Wright. U. S. A. P. Nr. 581643 vom 27. April 1897. Arbeitsweise und Einrichtung

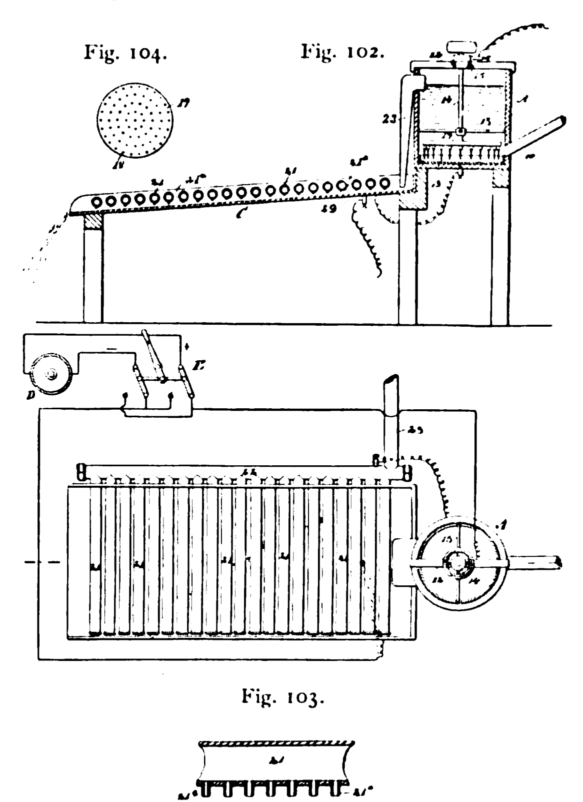


Fig. 103.



Fig. 105.

dieses Amalgamators sind folgende. Der Behälter *A*, welchem zuerst der Erzschlamm zugeführt wird, enthält eine amalgamierte Kupferpfanne *10* und das aus

einer unten mit Kohlestäben *18* besetzten Metallplatte *17* und der Welle *14* bestehende, in Führungen *12, 13, 15* gelagerte Rührwerk. Durch ein Überlaufrohr *23* gelangt der Schlamm auf einen schräg gestellten, aus einer an drei Seiten aufgebogenen, amalgamierten Kupferplatte bestehenden Herd *C.* Quer über diesen Herd ist eine Anzahl von einer Rohrleitung *22, 23* ausgehender Zweigrohre *21* angeordnet, die in der durch Figur 4 angedeuteten Art mit kleinen Kohlenrohrstutzen *21a* versehen sind. Um nun auch die Gewinnung des Schlämmgoldes zu sichern, wird während des Betriebes durch den Schlamm, dessen Flüssigkeit aus einer Salzlösung besteht, ein elektrischer Strom in der Weise geleitet, dass in dem Gefässe *A* die Kohlenstäbe Anoden, die amalgamierte Kupferpfanne die Kathode, in dem Herde *C* die kleinen Kohleröhrchen, durch welche noch Salzlösung zufliesst, Anoden und die amalgamierte Herdplatte die Kathode bildet. Von der Stromquelle *D* aus gehen die Leitungen zunächst durch eine Schaltvorrichtung *E*, mittels welcher die Stromrichtung von Zeit zu Zeit umgekehrt werden kann. Es geschieht dies zu dem Zwecke, schlammige Produkte, die sich auf der Quecksilberoberfläche festsetzen, durch kurzdauernde elektrochemische Wirkungen zu lockern und so die Quecksilberoberfläche wieder aufnahmefähig zu machen. B.

Zinn, Antimon und **Edelmetalle** enthaltende Erze werden nach Apitz (D. R. P. Nr. 94506 vom 5. Juli 1896) zunächst in bekannter Weise verschmolzen. Dann taucht man das entstandene Rohmetall als Anode in einen Elektrolyten ein, der aus einer Lösung von Natriumsulfid von dem spezifischen Gewichte 1,085 besteht und auf ungefähr 90° erhitzt wird; als Kathode wird ein geeignetes beliebiges Metall benutzt. Es wird hierauf ein elektrischer Strom von ungefähr 10 Ampère pro 900 qcm Kathodenoberfläche durch das Bad gelassen, wodurch das Zinn der Anode aufgelöst und am negativen Pol oder der Kathode in Form von reinem, metallischem Zinn abgelagert wird. Der Rückstand enthält kein Zinn mehr oder doch nur in geringen Mengen. Es wird dann derselbe für die Ausscheidung der anderen Metalle in bekannter Weise behandelt. So wird z. B. das Antimon in der Weise ausgeschieden, dass man den Anodenschlamm mit Natriumsulfid und Kohle schmilzt, wobei, wenn erforderlich, noch Schwefel zugesetzt wird. Die sich durch das Schmelzen ergebende Schlacke wird in Wasser aufgelöst und das Antimon aus der Lösung entweder vermittelst des elektrischen Stromes ausgeschieden oder als Sulfat mit einer zweckmässigen Säure niedergeschlagen. Im weiteren Verlauf des Prozesses können dann aus den so vorbereiteten Erzen Gold und Silber leicht mit geeigneten Mitteln gewonnen werden. B.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Chromsilicid. G. de Chalmot erhielt durch Erhitzen eines Gemisches von Chromoxyd, Holzkohle und Quarzsand, letzteren im Überschuss, eine der Formel Si_2Cr entsprechende Verbindung, während das von Moissan dargestellte Silicid der Formel $SiCr_2$ entsprach. De Chalmot's Silicid krystallisiert in langen grauen Nadeln von starkem Metallglanz. Das Krystallisationsvermögen der Chromsilicide ist ein sehr ausgesprochenes, denn die Nadeln konnten in Silicidgemischen mit einem Gesamt-Siliciumgehalte von nur 42,65 % Silicium beobachtet werden; schön ausgebildet fanden sie sich in einer Silicidschmelze mit 59,11 % Silicium. Kalte Salzsäure hat eben so wenig wie kaltes Königswasser einen merklichen Einfluss auf die Krystalle; Flusssäure löst sie aber unter Zurücklassung des fast stets eingeschlossenen freien Siliciums auf. (Nach freundlichst eingesandtem Sonderabdruck aus Am. Chem. Journ. **19**, Januar 1897.) B.



ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Cerych will **Gerbstoffbrühen und -Extrakte** dadurch anreichern, dass er die elektrolytisch nicht fällbaren elektropositiven Bestandteile der Gerbstofflösung durch Elektrosmose aus der Flüssigkeit entfernt. Es geschieht dies in einfachster Weise dadurch, dass die Gerbflüssigkeit im Anodenraum einer durch Diaphragma (Membran) geteilten Zersetzungszelle elektrolysiert wird, unter Anwendung einer indifferenten Flüssigkeit (z. B. leitend gemachtes Wasser) im Kathodenraum zur Aufnahme der herausdiffundierenden Kationen. Stromdichte und Spannung müssen hierbei so gewählt werden, dass zwar die die Gerbkraft herabsetzenden basischen Bestandteile der Flüssigkeit abgeschieden, jedoch Gerbsäure selbst noch nicht chemisch zersetzt wird.

Enthalten die Extrakte auch Mineralsäuren (besonders, wenn sie zur Entfärbung mit Mineralsalzen



versetzt wurden), so empfiehlt es sich, die Elektrolyse in einer zwischen den Elektroden angeordneten porösen Mittelzelle vorzunehmen, um auch eine gleichzeitige Entfernung der Mineralsäuren aus dem Gerbstoffextrakt durch deren Überführung in den (mit Wasser zu beschickenden) Anodenraum zu ermöglichen.

Die Gerbstofflösung und die zur Aufnahme der Metall- und Mineralsäuren-Ionen aus derselben dienende Flüssigkeit (leitend gemachtes Wasser) werden zweckmässig, durch ein Diaphragma getrennt, im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt.

Zur Ausführung des Verfahrens kann eine einfache elektrolytische Zersetzungszelle mit zwei durch eine Membran getrennten Kammern dienen, von denen die eine eine von Alkalien nicht angreifbare Kathode (aus Kupfer, Kohle u. dergl.), die andere eine den Gerbstofflösungen widerstehende Anode (am besten aus Kohle) enthält. Durch den Kathodenraum fliesst beständig Wasser, durch den Anodenraum die Gerbstofflösung. Nach Schliessung des Stromes wird das Kathodenwasser sofort alkalisch und enthält hauptsächlich Kalihydrat, Kalkhydrat und Flocken von unlöslichen Metalloxydhydraten. Es enthält keine Spur Gerbstoff. Die Gerbstofflösung des Anodenraumes hat nach Austritt aus dem Apparat immer einen grösseren Gerbstoffgehalt als vor der Behandlung, und zwar wächst bis zu einer bestimmten Grenze die Gerbstoffanreicherung mit der Intensität des Stromes und der Wirkungsdauer. Eine Gerbstoffzersetzung ist wenigstens bei nicht zu hoch gespannten Strömen nicht nachzuweisen. Das Verfahren kann auf alle aus Rinden, Hölzern, Pflanzen, Blättern, Wurzeln u. s. w. gewonnene Brühen und Extrakte Anwendung finden.

Als praktisches Beispiel sei angeführt die Anwendung des Verfahrens für Eichenholzbrühen. Die in einer Diffusionsbatterie gewonnene heisse Brühe durchfliesst die Anodenkammern eines nach Art der Osmogènes konstruierten Apparates, während durch die Kathodenkammern warmes Wasser, und zwar nach dem Prinzip des Gegenstromes getrieben wird. Es wird so gearbeitet, dass in derselben Zeit gleiche Volumina Wasser und Gerbstofflösung den Apparat passieren. Als Kathoden werden kupferne Platten, als Anoden Kohlenplatten, als Diaphragma Pergamentpapier verwendet, welches in diesem Fall genug widerstandsfähig ist. Der Strom hat eine Spannung von 8 Volt. Die auf diese Weise behandelte Eichenholzbrühe weist auf 100 Trockensubstanz gerechnet um 5 bis 10% Gerbstoff mehr als vor der Behandlung auf, je nach der Dauer und Intensität des Stromes. In dem hier beschriebenen Fall erhöht eine Ampèrestunde in einem Liter Brühe von 2,5° B. den Gerbstoffgehalt so, dass er um 6% auf 100 Trockensubstanz mehr beträgt als vor der elektrolytischen Behandlung.

In manchen Fällen (besonders bei schon dekolorierten Extrakten) kann es notwendig erscheinen, an Mineralsäuren, welche in Form von Salzen behufs Entfärbung zugesetzt wurden, auszuscheiden. In diesem Fall muss man zu einem dreikammerigen Apparat greifen, in welchem sowohl die Kathoden als die Anoden von Wasser umspült werden, während die Gerbstofflösungskammer ohne Elektrode zwischen den beiden Wasserkammern sich befindet. Sonst ist die Einrichtung wie bei dem zweikammerigen Apparat. Die Mineralsäuren sammeln sich in bekannter Weise an der Anode und werden durch Wasserzirkulation weggeführt. (D. R. P. Nr. 95187 vom 20. Dezember 1896. B.



NOTIZEN.

Dem „Fränkischen Kurier" entnehmen wir, dass die Firma C. Conradty-Nürnberg die sämtlichen maschinellen Einrichtungen und Vorräte der Fabrik elektrischer Beleuchtungskohlen Aktiengesellschaft vorm. Ch. Schmelzer in Liquidation käuflich erworben hat und in den hierzu gepachteten Fabrikräumlichkeiten der letzteren die Fabrikation so lange weiterführen wird, bis es möglich sein wird, den ganzen Betrieb ihren Grünthaler Werken einzuverleiben.



NEUE BÜCHER.

Tafeln zur quantitativen chemischen Analyse. Von W. Hampe, Professor an der königl. Bergakademie Clausthal. IV. Auflage. Verlag der Grosse'schen Buchhandlung, Clausthal. 1897.

Mit ganz besonderer Freude können wir diese neue Auflage des dem Analytiker längst unentbehrlich gewordenen inhaltsreichen und doch knapp übersichtlich durchgearbeiteten Werkes empfehlen; es hat sich ganz auf den Boden der neueren, von Ostwald so schön dargelegten, wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie gestellt. Einer kritischen Besprechung der überaus praktisch angelegten Tafeln überheben uns die Thatsachen des Erscheinens der IV. Auflage so bald nach den anderen, und der wohlbegründete Ruf des Herrn Verfassers als Analytiker. Die Gründlichkeit seiner Arbeitsweise und die Zuverlässigkeit seiner Angaben sind jedem Chemiker bekannt. B.

Praktische Übungen in der Maassanalyse. Anleitung zur Erlernung der Titriermethode. Von Dr. Clemens Winkler, Professor der Chemie an der königlichen Bergakademie Freiberg, königl. sächs. Geh. Bergrat. II. Auflage. Verlag der Engelhardt'schen Buchhandlung, Freiberg i. S. 1897.

Die Arbeitsmethode, deren Brauchbarkeit uns durch den Namen Clemens Winkler testiert ist, können wir ohne Widerrede als bewährt annehmen, und so werden wir auch das ganze Buch als eine wertvolle Sammlung erprobter Ratschläge dankbar begrüssen. B.

Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Übersichtliche Darstellung aller Methoden der gewerblichen Metallgewinnung, eingeleitet durch eine ausführliche Schilderung aller in Betracht kommenden Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen, und abgeschlossen durch eine Übersicht aller wichtigen Apparate und Hilfsmittel. Für Studierende des Hüttenfaches, Hütten-Ingenieure und Chemiker, auf Grund der neuesten Aufschlüsse und Erfahrungen bearbeitet von Dr. Ernst Friedrich Dürre, Professor der Hüttenkunde und Probierkunst an der technischen Hochschule zu Aachen. 1. Hälfte. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. d. Saale. 1898.

Die ganze Anlage und eigenartige Durchführung dieses Werkes muss als eine in jeder Beziehung wohlgelungene bezeichnet werden. In angenehmster Weise führt uns der klare Vorlesungston in die auf die neuesten Anschauungen sich stützenden Grundlagen der Metallhüttenkunde ein, so dass es der verdienstvollen Arbeit an weitgehendster Anerkennung nicht fehlen wird. Auch die typographische Ausstattung des Werkes ist eine ganz vorzügliche.

Der vorliegende Teil des Buches behandelt nach einleitenden Erörterungen allgemeinerer Art die gewerblich wichtigeren Metalle, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, und die Hüttenprozesse, welch' letztere erst in der zweiten Hälfte zum Abschluss kommen sollen. Hier soll dann noch eine Besprechung der Hüttenprodukte und Abfälle der für den Hüttenbetrieb wichtigen Energieformen und der Apparatenlehre folgen.

Für die Hüttenleute bedarf es ja unseres Hinweises, das Werk einer genaueren Durchsicht zu unterziehen, kaum; wir möchten aber auch weiteren Chemikerkreisen das Studium der neuesten Arbeit des so thätigen Herrn Verfassers auf das Angelegentlichste empfehlen. B.

Fortschritte der Elektrotechnik. Von den bekannten Vierteljahresberichten liegt jetzt das 2. Heft des XI. Jahrganges, die Fortschritte des zweiten Quartales 1897 enthaltend, vor. Der Herausgeber, Dr. Karl Kahle nebst seinen Mitarbeitern, sowie die Verlagsbuchhandlung, J. Springer in Berlin, haben durch die Ermöglichung eines so zeitigen Erscheinens dieses an sich schon anerkannten Berichtes den Wert desselben nicht unwesentlich gehoben. B.

Das **Jahrbuch der Chemie,** herausgegeben von Prof. Dr. Richard Meyer, Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, ebendaselbst, ist in diesem Jahre ein wenig spät erschienen. Die Mitarbeiter sind dieselben geblieben wie im Vorjahre, so dass der an dieser Stelle schon mehrfach lobend erwähnte Bericht wieder bestens empfohlen werden darf. B.

NEUE PREISLISTEN

gingen uns zu von:

Elektrotechnische Werkstätte Darmstadt, enthaltend neue Apparate für elektrochemische, elektrotechnische und physikalische Laboratorien.

Gans & Goldschmidt, Berlin N. 24, Auguststr. 26, über elektrotechnische Messinstrumente.

P. & M. Herre, Berlin, über evakuierte Glasapparate, Glühlampen, Geisslerröhren u. dgl.

The European Weston Electrical Instrument Co., Berlin, über tragbare Volt-, Ampère- und Wattmeter.



BRIEFKASTEN.

Fragen: 1. Wer hat Verwendung für Metalle in feiner Pulverform (Staubform)?

2. Wer kann schmelzbare Körper nennen, deren feine Pulverisierung auf eine einfache Weise erwünscht ist?

An die Redaktion.*)

Ich habe in der Zeitschrift für Elektrochemie die neue, in Ihrem Laboratorium gemachte Arbeit über das Quecksilbervoltameter von Herrn Danneel gelesen, und denke, dass die Kenntnis meiner Erfahrungen mit demselben Instrument Ihnen interessant sein dürfte.

Im Winter-Semester 1887—88 arbeitete ich im physikalischen Laboratorium in Berlin über das elektrochemische Äquivalent des Quecksilbers. Ich benutzte ein Quecksilbervoltameter, ähnlich dem von Herrn Danneel benutzten, in demselben Stromkreis mit einem Silbervoltameter und einer Helmholtz'schen elektromagnetischen Stromwage. Ich fand, dass mit frisch hergestellter Lösung von Merkuronitrat das Voltameter vorzügliche Resultate gab, dass aber nach wochenlangem Stehen der Lösung in einem hellen Raum der Wert des elektrochemischen Äquivalentes abnahm. Da Prof. Hoffmann versicherte, dass das Merkuronitrat über freiem Quecksilber sich nicht zersetze, schrieb ich die Resultate zunächst Versuchsfehlern zu. Jedoch gab jede folgende Bestimmung kleinere Werte für das elektrochemische Äquivalent, und nach Fällung des Oxyds des Merkurosalzes fand ich Merkurinitrat in Lösung.

Ich wurde nach Amerika gerufen, vor Beendigung der Arbeit, und versäumte, was meine Absicht war, Herrn Prof. von Helmholtz diese Beobachtungen mit einigen anderen zur Veröffentlichung zuzusenden. Prof. Kundt kannte ebenfalls meine Arbeit, und ich demonstrierte ihm die Anwesenheit von Merkurisalz in der Lösung. Ich habe niemals etwas über diesen Gegenstand veröffentlicht. Sie können diesen Brief nach Ihrem Belieben verwenden. Ich teile Ihnen diese Beobachtungen mit, damit Sie nicht denselben Zeitverlust mit dem Quecksilbervoltameter zu erfahren haben.

Ihr ergebener

Fernando Sanford.

Leland Stanford Junior University.
Depart. of physics.

*) Übersetzung einer Herrn Prof. Nernst freundl. zugesandten brieflichen Mitteilung. H. D.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 2. Oktober 1897:

Timme, Ofen. Nr. 21879 von 1896.
Storer, Verarbeitung von Nickelerzen. Nr. 22721 von 1896.

Am 9. Oktober 1897:

Koehler, Verarbeitung von Zink- u. Kupfererzen. Nr. 20615 von 1896.
Froggat, Träger für Akkumulatorelektroden. Nr. 21826 von 1896.
Placet, Ofenauskleidung. Nr. 28728 von 1896.

Am 16. Oktober 1897:

Liardet, Akkumulator. Nr. 21273 von 1896.
Schwalme, Ofen. Nr. 18168 von 1896.
Jenkins, Amalgamator. Nr. 22949 von 1896.
Mayer, tragbare Elemente. Nr. 25943 von 1896.
Elmore, Verfahren und Apparat zum Verjüngen und Abebnen von Metallhohlwaren. Nr. 26255 von 1896.
Majert, Akkumulatorelektroden. Nr. 996 von 1897.
Bohne, Verarbeitung von Zinnerzschlacke. Nr. 14325 von 1897.
Turner, Verarbeitung von Metallchloriden, wie sie aus sulfidischen Erzen erhalten werden. Nr. 17834 von 1897.

Am 23. Oktober 1897:

Hadfield, Metalllegierungen. Nr. 24705 von 1896.

Am 30. Oktober 1897:

Le Redotte, Verfahren der Herstellung von Metallen, besonders Magnesium, und Legierungen. Nr. 21976 von 1896.
Placet, Reinigung von Aluminium. Nr. 28727 von 1897.
Bromilow, magnetische Scheidung von Eisen aus Messing- und anderen Metallabfällen. Nr. 9945 von 1897.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 5. Oktober 1897:

Ashley, Hochspannungsbatterie. Nr. 591265.
Marks, Magnetisiermethode. Nr. 591081.
Richards, elektrolytische Fällung von Metallen aus Lösungen. Nr. 591141.
Moissan, geschmolzenes Titan. Nr. 591355.

Am 12. Oktober 1897:

Mc Clellan, Erhitzer. Nr. 591783.
Bein, Verfahren und Apparat zur Elektrolyse. Nr. 591730.
Schönmehl, galvanische Batterie. Nr. 591427.
Richards und Roepper, elektrolytische Fällung von Metallen aus Lösungen. Nr. 591571.
Fraser, Lösen von Edelmetallen. Nr. 591753.

Am 19. Oktober 1897:

Lloyd, Akkumulatorelektrode. Nr. 591855.
Möbius und Nebel, elektrolytischer Apparat. Nr. 592097.

Am 26. Oktober 1897:

Bell, Element. Nr. 592722.
Jones, Apparat zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten. Nr. 592735.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 19. L., zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

In Frankfurt a. M. steht auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Le Blanc die Bildung einer Ortsgruppe bevor. Es haben sich hierzu bereits 30 Mitglieder gemeldet, und soll die erste Versammlung am 24. November abends 8 Uhr in der „Rosenau“ stattfinden.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 546. Schubert, E., Ingenieur f. Elektrotechnik, München, Linprunnstrasse 79.
„ 547. Freudenberg, Dr. H., Frankfurt a. M., Bethmannstrasse 16. 3.
„ 548. Günsburg, Dr. phil. R., Aachen, Kgl. Technische Hochschule.
„ 549. Freund, Prof. Dr. Martin, Dozent am physikalischen Verein, Frankfurt a. M., Stiftstrasse 32.
„ 550. Bernfeld, Dr. Isidor, Leipzig, Weststrasse 89, I.
„ 551. Chiaraviglio, Dino, Gewerbe-Ingenieur, Turin, Via Juvara 16.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 604. Eckardt, Moritz, Höchst a. M., Farbwerke.

Adressenänderungen.

Nr. 445. Bredig,
„ 15. Ostwald,
„ 312. Physikalisch-chemisches Institut, } jetzt: Linnéstrasse 2-3.
„ 394. Landolt, jetzt: Direktor der Gesellschaft f. elektrochemische Industrie, Turgi, Schweiz.
„ 601. Lohmann, jetzt: Hagen i. W., Rehstrasse 29. 2.
„ 463. Wehrlin, jetzt: Baden b. Wien, Akkum.-Fabrik von Wüste & Rupprecht.
„ 232. Wiernik, jetzt: Halle a. S., Neue Promenade 15.
„ 274. Zsigmondy, jetzt: Jena, Glaswerk.
„ 596. Erggelet, jetzt: Heidelberg, Anlage 22.
„ 418. Siegfried, jetzt Professor.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

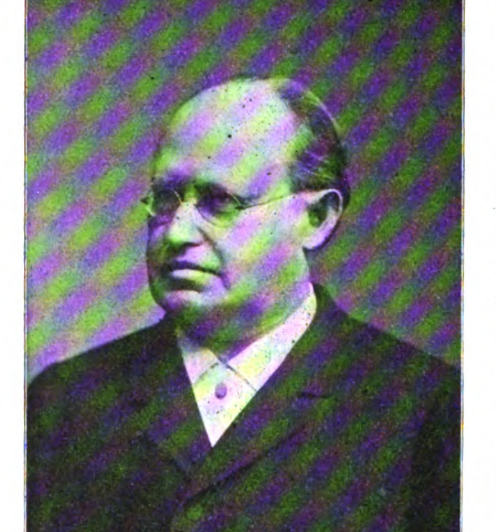
No. 11. 5. Dezember 1897. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Bruno Kerl.

Nach mehr als fünfzigjähriger, verdienstvollster Thätigkeit hat sich einer unsrer ersten Lehrer für Metallhüttenkunde, der Geheime Bergrat Professor Bruno Kerl, nachdem er sich schon während der letzten Jahre durch Niederlegung verschiedener seiner Ämter Erleichterung verschafft, nunmehr auch aus seinem Wirkungskreis an der Berliner Bergakademie zurückgezogen.



Bruno Kerl.

Bruno Kerl wurde am 24. März 1824 zu St. Andreasberg im Harz geboren. Nach Besuch der Bürgerschule (1831 bis 1832) und des Gymnasiums (1833 bis 1840) zu Clausthal begann er seine Studien an der dortigen Bergschule, aus der sich bekanntlich später die Bergakademie entwickelte, während der Jahre 1840 bis 1843, indem er gleichzeitig im Pochwerke und auf der Grube praktisch beschäftigt wurde. Von 1843 bis 1844 auf den Oberharzer Silber- und Eisenhütten ausschliesslich praktisch thätig, bezog er nach Ablegung des Hüttenelevenexamens die Universität Göttingen, um hier (1844 bis 1845) bei Wöhler noch allgemeine und analytische Chemie, bei Hausmann Mineralogie und Technologie, bei Listing und Himly Physik, bei Ulrich Mathematik und bei Botz Ästhetik zu hören. 1846 bekleidete er den Posten eines Hütteneleven auf der Okerhütte, wurde aber noch in demselben Jahre als Dozent für allgemeine und technische Chemie, Metall- und Eisenhüttenkunde, praktisch-chemische Arbeiten, allgemeine und Lötrohrprobierkunst an die damalige Bergschule zu Clausthal berufen, an der er auch nach ihrer späteren Umwandlung in die jetzt noch bestehende Bergakademie bis zum Jahre 1867 thätig war. Nach Eintritt des Professor Streng in den Lehrkörper der erwähnten Anstalt im Jahre 1853 beschränkte sich seine Dozentur auf Hüttenkunde und Probierkunst. Neben seinem Lehramte wurden ihm in Clausthal noch verschiedene andere Verpflichtungen auferlegt. So hatte er im

Jahr 1847 den Münzwardeindienst zu versehen, wurde im Jahre 1849 zum Hüttengehilfen, 1851 zum Hüttenmeister und Hilfsreferenten bei der königlichen Berghauptmannschaft für die Kommunion-Unterharzer Werke und zum Hilfsarbeiter im Claus-thaler Berg- und Forstamte für Eisenhütten-, seit 1853 auch für Silberhüttenwesen, ernannt. Nach beantragter Entbindung von den letztgenannten Nebengeschäften wurde ihm im Jahre 1854 das Amt eines Bergprobierers übertragen. 1857 erfolgte seine Ernennung zum Bergassessor, 1862 zum Professor. Auch nachdem er im Jahre 1867 an die Bergakademie zu Berlin berufen wurde, als Professor für Metallhüttenkunde, chemische Technologie, allgemeine und Lötrohrprobierkunst, wurden seine Dienste von den dortigen höchsten Behörden noch vielfach in Anspruch genommen, z. B. während der Jahre 1868 bis 1892 als Mitglied der königlichen technischen Deputation für Gewerbe im Handelsministerium und während der Jahre 1877 bis 1885 als Mitglied des kaiserlichen Patentamtes.

Im Jahre 1889 wurden seine Verdienste durch Ernennung zum Geheimen Bergrat anerkannt. Mit Schluss des Sommersemesters 1897 zog er sich dann ganz in den Ruhestand zurück.

Wenn er neben dieser an sich schon eine lebendige Arbeitskraft beanspruchenden Thätigkeit noch zu so umfassenden und zumeist dauernd wertvollen litterarischen Leistungen, wie sie die nachfolgende Liste zeigt, Zeit und Lust fand, so müssen wir nur mit um so grösserer Bewunderung zu seinem unermüdlichen Fleisse und seiner Liebe zu der von ihm so würdig vertretenen Wissenschaft emporblicken.

Neben zahlreichen kleineren Arbeiten veröffentlichte er:

Der Oberharz, ein Wegweiser zum Besuche der Oberharzer Gruben, Pochwerke und Hütten etc. Clausthal 1852.

Der Kommunion-Unterharz, ein Leitfaden für den Besuch des Rammelsberges, der Rammelsberger Silberhütten, Siedewerke und Fabriken, sowie auch für geognostische Exkursionen in der Umgegend von Goslar. Freiberg 1853.

Anleitung zum Studium der Harzer Hüttenprozesse. Clausthal 1857.

Die Oberharzer Hüttenprozesse in ihrem ganzen Umfange. Clausthal 1. Aufl. 1852; 2. Aufl. 1860.

Die Rammelsberger Hüttenprozesse am Kommunion-Unterharze 1854; 2. Ausgabe Clausthal 1860.

Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde in vier Bänden. 2. Aufl. Leipzig 1861—1865.

Leitfaden bei qualitativen und quantitativen Lötrohruntersuchungen. 2. Aufl. Clausthal 1862; Nachtrag 1867.

Metallurgische Probierkunst 1866; 2. Aufl. Leipzig 1882.

Fortschritte in der metallurgischen Probierkunst. Leipzig 1887.

Grundriss der Salinenkunde. Braunschweig 1868.

Handbuch der Thonwarenindustrie. Braunschweig 1871; 2. Aufl. 1879.

Repertorium der technischen Litteratur. Leipzig 1871 bis 1881.

Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde. Leipzig 1872; 2. Aufl. 1879.

Grundriss der Metallhüttenkunde. Leipzig 1873; 2. Auflage 1880.

Grundriss der Eisenhüttenkunde. Leipzig 1875.

Grundriss der Eisenprobierkunst. Leipzig 1875.

Probierbuch. Leipzig 1880; 2. Aufl. 1894.

Berg- und Hüttenmännische Zeitung, Mitredakteur von 1859 bis 1. April 1897.

Muspratts Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Bearbeitung der 3. und 4. Auflage mit Professor Dr. Stohmann in Leipzig.

S. Majestät verlieh dem Scheidenden in Anerkennung seiner Verdienste den roten Adlerorden 3. Klasse mit der Schleife, nachdem ihm bei früheren Gelegenheiten schon folgende Auszeichnungen zu teil geworden waren: die Kriegsdenkmünze 1870/71, das Ritterkreuz des Ordens der Italienischen Krone und das Ritterkreuz des Hannoverschen Ernst-August-Ordens 2. Klasse.

Wohl dem, der auf einen Lebensabschnitt so reicher, fruchtbringender Thätigkeit für Mit- und Nachwelt zum Ruhme seines Vaterlandes zurückblicken darf. Möge ihm diese Genugthuung noch recht lange vergönnt sein!

Wer der berufenste Nachfolger in dem Amte dieses verdienstvollen Metallurgen sein würde, darüber war gewiss niemand im Zweifel. Selbstverständlich erging auch von der zuständigen Behörde der Ruf hierzu an den Oberbergrat

Dr. Carl Schnabel,

Professor für Metallurgie an der Bergakademie Clausthal.

Er wurde im Jahre 1843 in Siegen geboren, erwählte nach Absolvierung des dortigen Realgymnasiums im Jahre 1860 die Staatskarriere für das höhere Bergfach. Nach zweijähriger praktischer Beschäftigung im Rheinland, Nassau und Westfalen studierte er sieben Semester in Bonn und Berlin, um dann nach weiterer, im ganzen einjähriger praktischer Thätigkeit im Bergrevierdienst und bei Staatswerksverwaltungen beim Oberbergamte in Bonn das



Bergreferendarexamen abzulegen. Während einer abermaligen etwa zweijährigen Thätigkeit bei Revierbeamten, Staatswerksverwaltungen und beim Oberbergamte Bonn bereitete er sich zum Assessor-Examen vor, das er im Jahre 1869 in Berlin bestand. In einer ihm darauf übertragenen Stellung als Lehrer für Bergbaukunde und Geologie an der Bergschule in Siegen liess er sich nicht lange halten. Bei dem grossen Andrange zu allen Staatsanstellungen im Bergfache zu jener Zeit trat er kurz entschlossen in die Privatpraxis über, und zwar zunächst ein Jahr lang als Betriebsleiter von Zinkerzgruben und Zinkhütten in Iserlohn, Westfalen, dann fünf Jahre lang als Leiter von Kupfer- und Kobaltgruben- und -Hüttenbetrieben in Kedabeg im Kaukasus. Nun in den Staatsdienst zurückgetreten, wurde er zuerst als Assessor bei den Oberbergämtern Breslau und Clausthal beschäftigt und dann zum Inspektor der fiskalischen Blei-, Silber- und Goldhüttenwerke zu Lautenthal im Harz ernannt. Nach fünfjähriger Thätigkeit daselbst wurde er als Bergmeister mit der Verwaltung des Bergreviers Goslar am Harz betraut. Aus dieser Stellung endlich berief man ihn im Jahre 1885 auf den Lehrstuhl für Metallhüttenkunde und chemische Technologie zu Clausthal, den er noch jetzt inne hat. Grosse Reisen, die er seitdem meist als Berater in- und ausländischer Hüttenwerke unternahm, ermöglichten es ihm, fast sämtliche Metallhütten Europas und die bedeutendsten Werke Australiens und Nordamerikas kennen zu lernen.



Dr. Carl Schnabel.

Ausser zahlreichen kleineren Abhandlungen und Berichten über Neuerungen im Metallhüttenwesen in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure und der Chemikerzeitung verdienen besondere Beachtung die in der preussischen Ministerialzeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen erschienenen Abhandlungen über „Die Gewinnung von Kupfernickel“, „Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink“, „Die Unschädlichmachung der bei der Röstung von Schwefelmetallen entbundenen Säuren des Schwefels“, „Das Metallhüttenwesen in Ungarn und Siebenbürgen“, sowie die Inauguraldissertation: „Geschichtliche Darlegung und wissenschaftliche Begründung der metallurgischen Prozesse der Silbergewinnung aus silberhaltigem Blei mit Hilfe von Zink unter besonderer Berücksichtigung dieser Prozesse auf den Hüttenwerken des Oberharzes“. — Seine hervorragenden Werke: „Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde, Berlin 1890“ und „Handbuch der Metallhüttenkunde, 2 Bände, Berlin 1894 bis 1896“ sind in metallurgischen Fachkreisen allgemein bekannt. An Stelle der früheren Herausgeber (Kerl und Wimmer) trat er am 1. April dieses Jahres mit seinem Kollegen, Oberbergrat Prof. G. Köhler, in die Redaktion der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung ein.

Herr Professor Schnabel hat den ehrenvollen Ruf der Berliner Bergakademie abgelehnt. Die überaus angenehmen Beziehungen zu seinen Kollegen und Schülern in Clausthal, die wohlthuende Frische der ganzen Umgebung, welche die Natur mit seltenen, dem Auge des Fremden oft ganz unverständlichen Schönheiten ausgestattet hat, das sind die Gründe, welche ihn an Clausthal, an den Harz, seine zweite Heimat, fesseln. Möge er nie Grund haben, seinen Entschluss zu bereuen.

Der Bergakademie Clausthal aber wünschen wir von Herzen Glück dazu, dass die Gefahr des Verlustes eines solchen Mannes an ihr vorübergegangen ist. Neidlos wird jeder Fachgenosse anerkennen, dass sie unter allen an den Hochschulen Deutschlands (und wohl noch weiterer Kreise) wirkenden Lehrern für Metallhüttenkunde die erste Kraft besitzt.



ÜBER DIE HERSTELLUNG VON JODOFORM AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE

Von *F. Foerster* und *W. Meves.*

(Mitteilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)



or Jahresfrist wurden auf Veranlassung des einen von uns von Herrn Dr. A. Neubert Versuchsreihen über die elektrolytische Darstellung des Jodoforms ausgeführt, für welche damals in der Litteratur nur die Angaben des Patentes der Chemischen Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering[1]), vom Jahre 1884 bestanden. Nach diesem soll man Jodoform durch Elektrolyse einer von Kohlensäure durchströmten alkoholischen Jodkaliumlösung gewinnen. Herr Dr. Neubert fand, dass mit diesen Angaben die Bedingungen für die elektrolytische Jodoformdarstellung keineswegs erschöpft seien, sondern dass man sich bei dieser der gewöhnlichen Arbeitsweise für die Erzeugung der genannten Verbindung insofern anlehnen muss, als man zweckmässig dem Elektrolyten von vorn herein reichliche Mengen kohlensauren Alkalis zusetzt und ihn auf einer Temperatur von 60—67° erhält. Als geeignet erwies sich eine Lösung, welche auf 100 g Wasser 5 g Soda, 16 g Jodkalium und 10 g Alkohol enthielt. Es wurde bei etwa 3 Amp./qdm. Stromdichte gearbeitet mit etwa 200 ccm des Elektrolyten; die Versuchsanordnung entsprach der weiter unten zu beschreibenden; es erwies sich als notwendig, den Angaben des erwähnten Patentes entsprechend, einen nicht allzu schwachen Kohlensäurestrom durch den Elektrolyten zu senden, da andernfalls die Stromausbeute an Jodoform erheblich hinter der von der Theorie verlangten zurückblieb. Diese Versuche fanden infolge Übertrittes des Herrn Dr. Neubert in die Praxis ihren Abschluss nicht.

Inzwischen haben die Herren Elbs und Herz[2]) das gleiche Gebiet bearbeitet. Ihre Ergebnisse stimmen in wesentlichen Punkten mit den obigen überein; sie arbeiten bei 60° mit einer Lösung, welche 6 g Soda, 10 g Jodkalium, 20 ccm 96-prozentigen Alkohol auf 100 ccm Wasser enthält, wenden aber Stromdichten nicht über 1 Amp./qdm an und erklären das Einleiten von Kohlensäure für unnötig. Wesentlich zur Klärung des letzteren Punktes haben wir, trotz der so gründlichen und erfolgreichen Bearbeitung des vorliegenden Gebietes durch die genannten Herren, die früheren Versuche jetzt wieder aufgenommen und erweitert und wollen im folgenden die dabei gewonnenen Erfahrungen mitteilen.

Für die Theorie des Vorganges der Jodoformbildung kommen zwei Gleichungen in Betracht:

$$1.\quad C_2H_6O + J_8 + H_2O = CHJ_3 + H_2CO_2 + 5\,HJ$$
$$2.\quad C_2H_6O + J_{10} + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ.$$

Die Herren Elbs und Herz entscheiden sich für die letztere, da sie keine Ameisensäure in der vom Jodoform abfiltrierten Lösung finden konnten; wir können diesen Befund nur bestätigen und werden daher ebenfalls Gleichung 2. der Berechnung der theoretischen Stromausbeuten zu Grunde legen.

Bei unsrer Versuchsanordnung benutzten wir als Gefäss für die Elektrolyse einen etwa 500 ccm fassenden kleinen Batteriebecher, in welchem sich 400 ccm des 60 g Jodkalium, 20 g Soda und 80 ccm Alkohol enthaltenden Elektrolyten befanden. Er war von einem stets auf 60—65° gehaltenen Wasserbade umgeben und mit einem grossen Gummistopfen dicht abzuschliessen. Durch diesen hindurch gingen die in Glasröhren eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte zu den senkrecht einander parallel aufgehängten Elektroden, von denen die mittlere mit einer wirksamen Fläche von 85 qcm als Anode diente; sie bestanden alle aus Platin, doch können als Kathoden ebensogut auch Bleibleche dienen. Die Kathoden wurden mit Pergamentpapier umhüllt. Zwischen den Elektroden waren zwei Gaszuleitungsrohre angebracht, und endlich trug der Gummistopfen noch ein Gasableitungsrohr. An diese Zersetzungszelle waren ausser Strom- und Spannungsmesser ein Knallgasvoltameter nach Oettel und ein Kupfervoltameter angeschlossen; durch letzteres wurde die verbrauchte Strommenge bestimmt, und ersteres gestattete, in jedem Augenblick durch Vergleich der von ihm mit der in der Zelle entwickelten Wasserstoffmenge den Vorgang zu überwachen. Verläuft derselbe ganz glatt, so wird in der Zelle und im Knallgasvoltameter in derselben Zeit genau die gleiche Menge Wasserstoff auftreten; ein Fehlbetrag des letzteren in der Zelle deutet auf eine stattfindende Reduktion hin; es soll dieser Fehlbetrag im folgenden stets in Hundertteilen des vom Knallgasvoltameter gelieferten Wasserstoffes angegeben werden.

[1]) D. R. P. 29771.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 113.

Der wesentliche Unterschied unserer Versuchsanordnung gegenüber derjenigen der Herren Elbs und Herz besteht darin, dass wir von der Anwendung einer die Anode vom Kathodenraum abschliessenden Thonzelle ganz absehen und nur die Kathoden mit Pergamentpapier umhüllen. Unterbleibt diese Vorsichtsmassregel, so dringen nicht unerhebliche Anteile des an der Anode freiwerdenden Jods nach der Kathode und setzen sich mit dem hier entstandenen Kalihydrat um, ehe sie Zeit und Gelegenheit gefunden haben, an der Bildung von Jodoform teilzunehmen. Eine Reduktion des letzteren an der Kathode dürfte, wenn sie überhaupt eintritt, nur in sehr untergeordnetem Masse stattfinden. Dass die Schutzwirkung der Umhüllung mit Pergamentpapier eine befriedigende ist, zeigen folgende mit einer Stromdichte von 1 Amp./qdm ausgeführten Versuche:

	Stromausbeute an Jodoform	Wasserstofffehlbetrag
Kathode nicht umhüllt	49,8 %	28,0 %
„ umhüllt . .	97,1 %	0,4 %

Hinsichtlich seiner Dauerhaftigkeit hat sich das Pergamentpapier für den in Rede stehenden Zweck ganz ausgezeichnet bewährt; konnten wir doch alle unsere Versuche mit derselben Umhüllung durchführen, ohne dass diese schadhaft wurde.

Der grosse Vorteil der von uns gewählten Anordnung besteht darin, dass wir mit derselben die gleiche Jodoformmenge mit erheblich geringerem Aufwande an elektrischer Energie darzustellen vermögen, als die Herren Elbs und Herz mit der ihrigen. Da nämlich eine Zwischenschaltung von Pergamentpapier den Widerstand einer Zersetzungszelle nur unerheblich erhöht, kann man in diesem Falle mit viel geringeren Spannungen auskommen, als sie für die gleichen Stromstärken bei Anwendung einer Thonzelle notwendig wären. Die Oberfläche der Anode war bei den Versuchen der Herren Elbs und Herz derjenigen der unseren etwa gleich; es wurden bei ihnen zur Erzielung einer Stromstärke bis zu 2 Amp. 4 Volt, von 2,5—3 Amp. 6 Volt Spannung gebraucht, während diese für die genannten Stromstärken bei unserer Versuchsanordnung nur 2 bis 2,5 Volt betrug, was eine Ersparnis von 50—60 % an elektrischer Energie bedeutet.

Weiterhin aber bedingte, wie sich zeigte, die Verschiedenheit der Versuchsanordnung den oben gekennzeichneten Unterschied in der Arbeitsweise der Herren Elbs und Herz von der unseren. Das an der Kathode frei werdende Alkalihydrat wird bei der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen sicherlich nach einiger Zeit in einer die Anode abschliessenden Thonzelle auftreten und an der Abstumpfung der bei der Jodoformbildung entstehenden Mengen freier Säuren (s. obige Gleichungen) teilnehmen. Immerhin wird die Menge des Alkalihydrates zumal im Anfang des Versuches hierzu kaum ausreichen, und es muss, um der Anodenflüssigkeit eine gewisse geringe Alkalität zu bewahren, ihr dauernd Soda zugefügt werden, wie es die Herren Elbs und Herz auch empfehlen; ein Einleiten von Kohlensäure erscheint unter diesen Umständen in der That zwecklos. Lässt man aber die Thonzelle fort, so hindert nichts das an der Kathode entstehende freie Alkalihydrat, sich mit der Anodenflüssigkeit zu vermischen und die Entstehung freier Säure zu verhindern. Wie aber Gleichung 2. zeigt, treten auf 10 an der Anode abgeschiedene Äquivalente Jod nur 9 Äquivalente Säure auf, wenn dieses mit dem Alkohol unter Jodoformbildung sich umsetzt, während an der Kathode ja gleichzeitig auch 10 Äquivalente freies Kali sich bilden. Es wird also bei der Art und Weise, wie wir die elektrolytische Darstellung des Jodoforms vornehmen, freies Alkalihydrat in der Lösung erscheinen. Da aber auch dieses, wie alsbald gezeigt werden soll, die Stromausbeuten an Jodoform beeinträchtigt, so ist es nötig, dasselbe durch Einleiten eines Kohlensäurestromes in den Elektrolyten in dem Masse, wie es sich bildet, in Karbonat überzuführen. Man sieht, obgleich die Herren Elbs und Herz die Anwendung der Kohlensäure für überflüssig erklären, besteht doch zwischen ihren und unseren, die Angaben des Scheringschen Patentes bestätigenden Erfahrungen kein eigentlicher Gegensatz, es wird vielmehr in beiden Fällen auf verschiedenen, den Versuchsanordnungen entsprechenden Wegen das gleiche, als richtig erkannte Ziel angestrebt, die Anodenflüssigkeit auf einer gewissen geringen Alkalität zu erhalten.

Dass kaustisches Alkali die Jodoformbildung ebenso verhindert wie kohlensaures Alkali sie befördert, weiss man seit lange. Dies bestätigt auch ein Versuch, bei welchem in der zu elektrolysierenden Jodkaliumlösung die Soda durch die äquivalente Menge Kalihydrat ersetzt wurde. Bei 2 Amp./qdm Stromdichte war nach 4 Stunden die Stromausbeute an Jodoform sehr gering, nämlich 4,6 %; dagegen betrug der Wasserstofffehlbetrag im Mittel 45 %, und an Kaliumjodat waren etwa 13 % der vom Strom erzeugbaren

Menge am Schluss des Versuches in der Lösung. Auch die Alkalität der letzteren war ein wenig herabgegangen, und in der Lösung fand sich Essigsäure vor, deren Entstehung jedenfalls nicht auf eine Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen war, da während des ganzen Versuches Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde.

Man sieht also, dass bei Gegenwart von Kalihydrat die Elektrolyse einer Jodkaliumlösung trotz der Anwesenheit von Alkohol im wesentlichen jodsaures Kali und fast kein Jodoform ergiebt. Von jenem Salz bleiben freilich nur geringe Mengen in der Lösung, der grösste Teil unterliegt, selbst wenn die Kathoden mit Pergamentpapier umhüllt sind, der Reduktion; dies ist durch besondere Versuche dargethan worden. Man könnte glauben, dass die Wirkung des Kalihydrates gegenüber derjenigen der Soda bei der Elektrolyse des Jodkaliums eine ähnliche sei, wie sie es nach den schönen Versuchen von Oettel[1]) bei der Elektrolyse des Chlorkaliums ist, indem sie hier die Bildung des Chlorats sehr befördert. Diese Vermutung hat sich jedoch nicht bestätigt, da die bei der Elektrolyse von Jodkaliumlösungen erzeugten Mengen von Kaliumjodat sich nicht ändern, ob man in ursprünglich neutraler oder in alkalisch gemachter Lösung arbeitet[2]).

Es ist jedoch sehr wohl denkbar, dass der Unterschied im Verhalten von kohlensaurem und kaustischem Alkali bei der Jodoformbildung daher rührt, dass ersteres mit viel grösserer Geschwindigkeit als letzteres freies Jod in unterjodigsaures Alkali überzuführen vermag. Dass, wie man wohl auch allgemein annimmt, dieses und nicht etwa freies Jod selbst für die Herstellung des Jodoforms wesentlich ist, folgt daraus, dass eine alkoholische Jodkaliumlösung bei Abwesenheit von kohlensaurem Alkali bei der Elektrolyse kein Jodoform giebt. Die Alkalihypojodite sind durch ihre Fähigkeit, Indigolösungen sofort zu entfärben, gut gekennzeichnet[3]). Als wir je 0,5 g festes Jod in kleinen Kryställchen einmal mit 20 ccm $^1/_4$ norm. Kalilauge, das andere Mal mit der entsprechenden Menge Kaliumkarbonatlösung unter lebhaftem Rühren genau 2 Minuten behandelten, entstand in 5 ccm soviel Hypojodit, dass es im ersteren Falle 43,5 ccm, im letzteren Falle 6,4 ccm einer sehr verdünnten Indigolösung entfärbte; bei Gegenwart von Kalihydrat war also in der gleichen Zeit eine erheblich stärkere Lösung von Hypojodit entstanden, als bei Anwesenheit von Kaliumkarbonat.

Eine bestimmte Konzentration des Hypojodits mag nun bei einer gegebenen Konzentration des Alkohols für die Entstehung des Jodoforms die günstigste sein; bildet sich in der Zeiteinheit an einer Stelle viel mehr als sich in derselben hier mit dem Alkohol umzusetzen vermag, so folgen erhebliche Teile des Hypojodits ihrer Neigung in Jodat überzugehen und andere wirken infolge ihrer hohen Konzentration anders auf Alkohol ein als für die Jodoformbildung nötig ist: sie erzeugen die kleinen Mengen Essigsäure, deren oben Erwähnung geschah.

Auch die verhältnismässig kleinen Mengen freien Kalis, welche bei der Jodoformbildung durch Elektrolyse auftreten, werden, wie sich erwarten lässt, in der soeben erörterten Weise wirken. Ihr Einfluss muss sich durch eine Verminderung der Stromausbeute an Jodoform und ein Ansteigen des Fehlbetrages an Wasserstoff in der Zersetzungszelle kund geben. Die folgenden 3 Versuchsreihen, welche in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wurden, geben hierüber Aufschluss. Bei der ersten wurde die Elektrolyse unter langsamem Durchleiten von Kohlensäure ausgeführt, bei der zweiten wurde Wasserstoff und nur zuletzt, bei Versuch 6, Kohlensäure eingeleitet, und bei der dritten wurde anfangs (Versuch Nr. 7 und 8) und zum Schluss (Versuch Nr. 11) im Kohlensäurestrom, dazwischen im Wasserstoffstrom gearbeitet. Zu jeder Versuchsreihe wurde eine frische Lösung von der oben erwähnten Zusammensetzung angewandt und erhielt während der Versuche nach je 8 bis 10 Ampèrestunden einen Zusatz von 20 ccm Alkohol und jedesmal, nach Entfernung des entstandenen Jodoforms, von ebensoviel Jodkalium, als diesem entsprach. Die Stromdichte betrug durchgehends etwa 2 Amp./qdm. Bei Versuchsreihe 1 und 2 wurde je dreimal bei jedem Versuch die aus der Zersetzungszelle entweichende Wasserstoffmenge mit der im Knallgasvoltameter entwickelten verglichen, wobei sich stets kleine Schwankungen zeigten; die angegebenen Werte stellen die Grenzen dar, zwischen denen die Ergebnisse lagen. Am Schluss der Versuche wurde die in der Lösung vorhandene Jodatmenge bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Beobachtungsreihen stehen mit dem, was aus den obigen Darlegungen zu erwarten war, im Einklange und zeigen deutlich, dass das Einleiten von Kohlensäure in den Elektrolyten

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1, 474.

[2]) Die hierauf bezüglichen Versuche sollen bald eingehend in anderem Zusammenhange mitgeteilt werden.

[3]) Vergl. R. L. Taylor, Chem. News 76, 17.



für die Erzielung guter Ausbeuten an Jodoform bei unserer Versuchsanordnung keineswegs unwesentlich ist.

Vers.-Nr.	Kupfermenge im Kupfervoltameter in g	Erhaltene Jodoformmenge in g	Ausbeute an Jodoform in Hundertteilen der Theorie	Wasserstofffehlbetrag in Hundertteilen	Menge des am Schluss des Versuchs in der Lösung enthaltenen Kaliumjodates in g
			Versuchsreihe 1.		
1	11,1	10,8	78,2	5,0 bis 4,4	0,9
2	11,5	11,5	80,5	1,0 bis 4,1	0,4
3	11,0	12,7	93,0	0,8 bis 3,8	0,3
			Versuchsreihe 2.		
4	17,7	12,9	58,4	4,6 bis 5,8	1,5
5	23,9	16,2	54,4	8,2 bis 11,3	3,1
6	22,7	22,5	79,2	7,1 bis 5,4	0,6
			Versuchsreihe 3.		
7	9,6	9,2	77,1		
8	11,7	12,7	87,5		
9	10,1	7,3	58,2		
10	8,8	6,5	59,4		
11	9,3	8,9	77,0		

Ein Verhalten, wie es in der Versuchsreihe 3 zum Ausdruck gelangt, beobachtet man nun aber häufig nicht; als wir in der Reihe 1 die Lösung weiter als es dem Versuch 3 entspricht, unter Einleiten von Wasserstoff an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen noch je 4 Stunden der Elektrolyse unterwarfen, blieben die Stromausbeuten auf etwa 80% und der Wasserstofffehlbetrag durchschnittlich auf 4,5%. Es zeigte sich jedoch hierbei immer, dass die Lösungen, welche am Schluss des vorangehenden Versuches während des Stromdurchganges infolge von schnellem Verbrauch des an der Anode auftretenden freien Jods fast farblos geblieben waren, bei Beginn eines neuen sich zunächst durch freies Jod ziemlich stark braun färbten, was sie sonst nur beim Einleiten überschüssiger Kohlensäure thaten. Erst nach einiger Zeit verschwand diese Braunfärbung wieder.

Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurde eine grosse Zahl von Versuchen angestellt. Es zeigte sich dabei, dass ein Zusatz von Alkali schnell die Braunfärbung beseitigte und dass sie ausblieb, wenn die fragliche Lösung auch in der Zeit nach Unterbrechung jedes Versuches bis zum Beginn eines neuen vom Luftzutritt möglichst abgeschlossen gehalten wurde. Wir glauben, dass, als die alkoholischen Jodkaliumlösungen über Nacht an der Luft blieben, in ihnen Essigsäure entstanden ist, welche einen gewissen Teil des Sodagehaltes in Bikarbonat verwandelt hat. Reicht dessen Menge aus, um das bei der Elektrolyse entstehende Kalihydrat zu binden, so wird auch bei Unterlassung des Einleitens von Kohlensäure eine Herabminderung der Stromausbeute an Jodoform nicht eintreten. Es ist nun sehr wohl denkbar, dass gelegentlich bei dauernder Elektrolyse einer alkoholischen Jodkaliumlösung an der Luft soviel Essigsäure sich bildet, dass das Einleiten von Kohlensäure unterbleiben kann, es ist aber auch klar, dass ein solcher Weg für die Absättigung des frei werdenden Kalis keineswegs ausreichende Sicherheit bieten kann.

Die Menge der in einer gegebenen Zeit in den zur Jodoformgewinnung dienenden Elektrolyten einzuleitenden Kohlensäure hängt natürlich von der Menge des in Karbonat überzuführenden Alkalis, also von der gewählten Stromstärke ab. Man darf ihre Menge nicht allzusehr steigern, da sonst die Lösung durch freies Jod sich braun färbt und auch dies eine Verminderung der Stromausbeute an Jodoform herbeizuführen geeignet ist. Die günstigsten Verhältnisse liegen nach unseren Beobachtungen dann vor, wenn eine kleine Menge Bikarbonat zugegen ist, und die Lösung während der Elektrolyse eine blassgelbe bis strohgelbe Farbe zeigt. Dieser Zustand lässt sich verhältnismässig am leichtesten bei etwas höheren Stromdichten innehalten. Während in der vom Versuch Nr. 11 übrig bleibenden Lösung bei einer Stromdichte von etwa 3 Amp./qdm unter Einleiten eines sehr schwachen, zeitweise unterbrochenen Kohlensäurestromes eine Ausbeute an Jodoform von nur 56% der der Strommenge entsprechenden erzielt wurde, stieg diese bei einem erneuten Versuch auf 73%, als durch einen lebhaftern Kohlensäurestrom die Lösung auf schwach gelber Farbe erhalten wurde. Natürlich wird sich der Einfluss freien Kalis bei einer gegebenen Stromstärke um so sichtbarer machen, je geringer die Menge des Elektrolyten ist, in je grösserer Konzentration es also auftritt.

Je höher die angewandte Stromdichte ist, um so mehr sind Unregelmässigkeiten im Verlauf der im Elektrolyten sich abspielenden Vorgänge möglich. Deshalb sinkt die Stromausbeute an Jodoform nicht unwesentlich mit der Stromdichte. Unsere Erfahrungen stehen hier in gutem Einklange mit denen der Herren Elbs und Herz, wenn man unter ihren den Einfluss der Stromdichte betreffenden Beobachtungen diejenigen zum Vergleich heranzieht, welche nach längerer Versuchsdauer bei jeder Stromdichte

die höchsten Werte für die Stromausbeuten lieferten. Bei gut geleiteter Operation erhielten wir:

bei 1 Amp./qdm	95	bis	97 %
„ 2 „	80	„	93 „
„ 3 „	73	„	79 „

der der angewandten Strommenge entsprechenden Ausbeute an Jodoform.

Schliesslich haben wir auch die Frage ins Auge gefasst, inwieweit eine kontinuierliche Darstellung des Jodoforms nach unserer Arbeitsweise möglich sei. In dem Masse als in einem und demselben Elektrolyten Jodkalium in Jodoform verwandelt wird, reichert sich in ihm kohlensaures Kalium an. Es war somit zu entscheiden, wie weit dies geschehen kann, ohne dass dadurch die Ausbeuten an Jodoform sich verringern. Bei den längsten Versuchsreihen, welche mit dem gleichen Elektrolyten unter stetem Ersatz des zur Jodoformbildung verbrauchten Jodkaliums ausgeführt wurden, haben wir bei der Stromdichte von 2 Amp./qdm bei einem dauernden Gehalt von 60 g Jodkalium in 400 ccm der Lösung das eine Mal 59 g, das andere Mal 66 g Jodoform allmählich erhalten, welche einem Verbrauch von 75 bezw. 83 g Jodkalium entsprechen, d. h. 55 bis 58 v. H. des der Lösung im ganzen zugeführten Jodkaliums. In keinem Falle machte sich eine deutliche Verminderung der Stromausbeute bemerkbar; das stimmt ziemlich überein mit den Ergebnissen der Herren Elbs und Herz, welche fanden, dass bei einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdm eine Verdoppelung des Sodagehaltes des Elektrolyten nur wenig an der Jodoformausbeute ändert. Es wurde nun weiterhin dem Elektrolyten soviel Kaliumkarbonat zugesetzt, als entstanden wäre, wenn man in die Lösung im Laufe der Elektrolyse allmählich 300 g Jodkalium eingetragen hätte, so dass, wenn schliesslich der Gehalt des Elektrolyten an diesem Salz immer noch 60 g betragen hätte, 80 v. H. des angewendeten Jodkaliums in Jodoform verwandelt wären; die Lösung enthielt in 100 ccm ausser den ursprünglich zugefügten 5 g Soda 25 g Kaliumkarbonat, sowie, wie erwähnt, 15 g Jodkalium. Bei der Stromdichte von 2 Amp./qdm betrug die Stromausbeute dann aber nur 43 v. H. und der Wasserstofffehlbetrag 34 v. H.; während sonst das Jodoform inmitten der Lösung auskrystallisierte und sich am Boden der Zersetzungszelle ansammelte, trat es bei diesem Versuche als dichte, die Anode bedeckende Kruste auf, welche sich von Zeit zu Zeit ablöste und deutlich Einschlüsse von freiem Jod zeigte. Man wird also zweckmässig eine so starke Anreicherung von kohlensaurem Alkali vermeiden, wie sie bei diesem Versuch gewählt war.

Man kann nun aber vorher am geeigneten Punkte mit dem weiteren Zusatz von Jodkalium zum Elektrolyten aufhören und versuchen, die von diesem Salze noch in der Lösung vorhandene Menge vollends in Jodoform überzuführen. Eine Verminderung des Jodkaliums bis auf 5 g in 100 ccm brachte nach den Ergebnissen der Herren Elbs und Herz bei der Stromdichte von 0,5 Amp./qdm ein Herabgehen der Stromausbeute an Jodoform auf 56,2 % hervor, während gleichzeitig die Menge des entstandenen Kaliumjodates stark in die Höhe ging. Als wir die Lösung, welche neben der üblichen Menge Soda und Alkohol nur 4 g Jodkalium in 100 ccm enthielt, bei 2 Amp./qdm Stromdichte 4 Stunden der Elektrolyse unterwarfen, entstanden 2,8 g Jodoform, entsprechend 28,4 % der zu erwartenden Stromausbeute und der Wasserstofffehlbetrag stieg auf 37 %. Man sieht, die Ausnutzung der letzten Anteile des Jodkaliumgehaltes der Lösung zur Jodoformbereitung erfolgt nur unter verhältnismässig grossem Aufwande an elektrischer Energie, und man wird wohl gut daran thun, auf sie zu verzichten. Immerhin aber dürfte es bei dem elektrolytischen Verfahren gelingen, etwa 80 % der aufgewendeten Jodkaliummenge in Jodoform zu verwandeln, wenn man anfangs den Jodkaliumgehalt der Lösung konstant hält und dann von einem geeigneten Zeitpunkt an den weiteren Jodkaliumzusatz unterbricht und den Rest des Salzes soweit thunlich in Jodoform verwandelt. Versuche darüber, welches der beste Weg zur Aufarbeitung der schliesslich verbleibenden Mutterlaugen auf das in ihnen noch vorhandene Jod ist, haben wir nicht angestellt, doch ist zu vermuten, dass die bei Abnahme des Jodkaliumgehaltes reichlicher auftretenden Jodatmengen in dieser Hinsicht vorteilhaft sein werden.

Dresden, den 31. Oktober 1897.





REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Mechanische Theorie der Elektrolyse auf Grund der Maxwell'schen Hypothese. J. F. Weyde, E. T. Z. **18**, 677—79. Verf. stellt eine Hypothese über die Wanderung der Ionen auf, die auf rein mechanische Anschauungen basiert ist; es ist ihm gelungen, die sonst so durchsichtigen und leichtverständlichen Vorgänge bei der Elektrolyse durch eine äusserst komplizierte Figur möglichst unanschaulich und schwerverständlich darzustellen. Die Notiz lässt sich nicht im Auszug wiedergeben. Einige Versuche, die die Hypothese stützen sollen, lassen sich ebenfalls leicht und einfach auf andere Weise erklären. H. D.

Das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen, besonders verdünnter Lösungen. J. C. Philip, Ztschr. f. phys. Chem. **24**, 18—38 (1897). Vergleicht man die Dielektricitätskonstanten analog konstituierter Stoffe z. B. der primären Alkohole, so müsste man bei den ungeheuer grossen Unterschieden dieser Zahlen auf einen enorm grossen Einfluss der Konstitution schliessen, wenn man sicher wäre, dass die in Betracht gezogenen Dielektricitätskonstanten auch wirklich die jedem Stoffe eigentümlichen Werte richtig angeben und nicht etwa von mehr zufälligen Zuständen der Flüssigkeit, z. B. Molekularzustand abhängig sind. Zur näheren Kenntnis dieser Verhältnisse scheint die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens flüssiger Mischungen hervorragend geeignet zu sein. Von besonderem Interesse musste die Untersuchung derjenigen Stoffe sein, welche dem Maxwell'schen Gesetz $n^2 = k$ nicht gehorchen, d. h. der Substanzen mit hohen Dielektricitätskonstanten. Wenn man Mischungen zweier Stoffe hat, von denen der eine dem Maxwell'schen Gesetz annähernd gehorcht, der andere einen viel grösseren als den nach dem Gesetz zu erwartenden Wert aufweist, so ist anzunehmen, dass der erste sein normales dielektrisches Verhalten bei allen Mischungsverhältnissen beibehält, und dass alle Abweichungen im Verhalten der Mischungen dem Einfluss des zweiten Stoffes zuzuschreiben sind. Man kann dann aus den gemessenen Dielektricitätskonstanten solcher Mischungen etwa vorhandene Beziehungen aufstellen zwischen dem Mischungsverhältnis und der Dielektricitätskonstante der zweiten Komponente.

Die Ausführung der Messungen geschah nach dem gewöhnlichen Nebenschlussverfahren von Nernst; in einigen Fällen wurde diese Anordnung etwas modifiziert durch eine veränderte Form des Messkondensators, welche sehr kleine Differenzen der Dielektricitätskonstante mit grosser Genauigkeit zu messen gestattete. Als Lösungsmittel kamen Substanzen mit kleinen Dielektricitätskonstanten (z. B. Benzol und Toluol) zur Verwendung, während die gelösten Stoffe meistens Alkohole waren. Für die Berechnung der Resultate kommen zwei Formeln in Betracht, die auf der Konstanz der beiden Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ fussen. Sind k, k_1, k_2 die Dielektricitätskonstanten der Mischung, der ersten und der zweiten Komponente, d, d_1, d_2 die zugehörigen Dichten und p_1 die Gewichtsmenge der ersten Komponente in 100 Teilen der Mischung, so lauten die beiden Formeln

$$1)\quad \frac{\sqrt{k}-1}{d} \cdot 100 = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2} \cdot (100 - p_1).$$

$$2)\quad \frac{k-1}{k+1} \cdot \frac{100}{d} = \frac{k_1-1}{k_1+2} \cdot \frac{p_1}{d_1} + \frac{k_2-1}{k_2+2} \cdot \frac{100-p_1}{d_2}.$$

Bei der Untersuchung von Mischungen mit kleinen Dielektricitätskonstanten stimmten die aus beiden Formeln berechneten Werte fast gleich gut mit den beobachteten überein. Hat die eine Komponente eine grössere Dielektricitätskonstante, so sprechen alle Messungen zu Gunsten der Formel 1, die zwar auch nicht immer befriedigende Übereinstimmung liefert, aber doch mangels einer besseren Formel zur Berechnung der Resultate benutzt werden kann.

Es zeigte sich, dass die verdünnten Lösungen der verschiedenen Alkohole kleinere Dielektricitätskonstanten hatten, als nach der Formel zu erwarten war, und zwar sind die Abweichungen merklicher, je kleiner die Konzentrationen der betreffenden Lösungen sind, Nitrobenzol in Benzol und Toluol gab dagegen Werte, die mit den berechneten übereinstimmten. Das Verhalten der Alkohole erinnert an die Leitfähigkeitsverhältnisse bei den Salzlösungen. Mit zunehmender Verdünnung nehmen die Dielektricitätskonstanten stetig ab, um sich schliesslich scheinbar einem Grenzwert zu nähern. Der Verfasser erklärt diese Erscheinungen durch die An-

nahme, dass der erwähnte Grenzwert der Dielektricitätskonstante einem einfacheren Molekularzustand zukommt, während die Werte, die man bei höheren Konzentrationen und schliesslich bei dem reinen gelösten Stoff findet, mit einer Polymerisation dieser einfacheren Moleküle zusammenhängen. Diese Annahme gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch Molekulargewichtsbestimmungen und Untersuchungen über Oberflächenspannung, welche deutlich eine grosse Tendenz der Alkohole zeigen, sich zu polymerisieren. Im Falle des Nitrobenzols dagegen, dessen Moleküle nach allen früheren Untersuchungen keine Tendenz zur Polymerisation haben, ist das dielektrische Verhalten von der Konzentration unabhängig, sein Molekularzustand bleibt ungeändert, ebenso die dielektrische Wirkung der Moleküle. Man kann allgemein sagen, dass der bisher angenommene Wert der Dielektricitätskonstante von Substanzen, die sich zu polymerisieren geneigt sind, sich nur auf die stark assoziierten Moleküle bezieht, und dass den einfachen Molekülen ein anderer Wert der Dielektricitätskonstante zukommt. In wie weit die gewonnenen Grenzwerte vom Lösungsmittel beeinflusst sind, lässt sich ohne weiteres nicht sagen. Es wäre von hervorragendem Interesse, das dielektrische Verhalten von sich assoziierenden Stoffen in gasförmigem Zustand zu untersuchen, um so die dielektrische Wirkung der Moleküle selbst direkt beobachten zu können. E. S.

Über den Temperaturkoeffizienten des Potentials der Kalomelelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten. Th. W. Richards, Ztschr. phys. Chem. **24**, 39—54 (1897). Verf. wurde zu dieser Arbeit veranlasst durch die Versuche von Gockel (W. A. **24**, 618), der bei der Untersuchung von Elementen nach dem Typus

$$Hg \mid HgCl \mid MCl_n \mid HgCl \mid Hg$$

und bei Anwendung verschiedener Metalle für M (z. B. *Zn*, *Cd*, *Ba*, *Sr*, *Na*; es wurden die beiden Elektroden auf verschiedene Temperaturen gebracht und die elektromotorischen Kräfte bestimmt) fand, dass die Kalomelelektroden je nach den zugesetzten Metallchloriden verschiedene Temperaturkoeffizienten zeigten. Zunächst wiederholte Verf. Gockels mit $^1/_2$ normalen Lösungen gemachte Versuche, und fand im Mittel vieler gut übereinstimmender Messungen zwar nicht dieselben Werte aber doch Unregelmässigkeiten, indem z. B. der Temperaturkoeffizient mit $^1/_2$ normaler Salzsäure = 0,00030, mit $^1/_2$ norm. Chlorkalium 0,00062 war (bei 20—25°). Diese auffallenden Verhältnisse näher zu untersuchen, ist Thema der Arbeit. Nach kurzen Worten über die sorgfältige Reinigung der angewandten Substanzen bringt Verf. einige Orientierungsversuche über die Ermittelung der wahrscheinlichen Fehlergrenzen, die durch zufällige Ursachen veranlasst werden können. Aus den Versuchen schliesst er an der Hand von Tabellen, dass der Temperaturkoeffizient sehr von der Konzentration der Lösung abhängt, indem er mit der Verdünnung steigt; dass kleine Mengen von Verunreinigungen nur geringe Unterschiede veranlassen; dass der Temperaturkoeffizient mit der Temperatur abnimmt; vor allem, dass die Umsetzung nach der

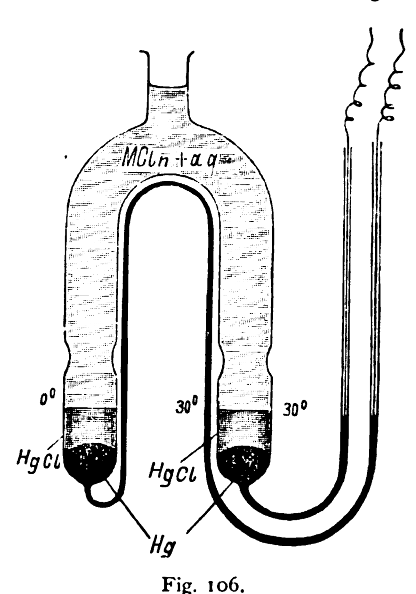


Fig. 106.

Formel $2\,HgCl = HgCl_2 + Hg$ sehr starke Unregelmässigkeiten hervorruft. Versuche über diese Umsetzung erwiesen, dass sie zweifellos stattfindet bei Gegenwart von Metallchloriden, jedoch weder von Licht noch gelöster Luft beeinflusst wird, auch nicht von der Natur des an das Halogen gebundenen Metalls, wohl aber sehr von der Konzentration, indem in konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist. Es wird z. B. etwa ein Decigramm Quecksilberchlorid in einem Liter normaler Chlorkaliumlösung bei 20° gebildet, während $^1/_{10}$ — $^1/_{100}$ Normallösungen in der gleichen, jedoch vom Verf. nicht genannten Zeit schon fast keinen Einfluss mehr zeigten. Zufügung von Merkurisalz erhöht aber das Potential der Elektrode.

Unter Vermeidung dieser Versuchsfehler wurden die endgültigen Messungen mit den Ketten

$$Hg \mid HgCl \mid MCl_n \mid HgCl \mid Hg$$



durch Ermittelung der elektromotorischen Kraft nach der Poggendorff'schen Methode gemacht. Die beiden Schenkel des Glasapparates (Fig. 106) wurden auf 0^0 resp. 30^0 gehalten. Die Zuleitung ist derart, dass die Kontaktstellen *Pt* | *Hg* bei beiden Elektroden dieselbe Temperatur hatten, um unerwünschte Thermoströme zu vermeiden. Die Messungen mit $^1/_{10}$ norm. Lösungen waren die besten, da bei $^1/_1$ norm. Lösungen sich zu viel Merkurisalz bildete, bei $^1/_{100}$ norm. Lösungen der Widerstand zu gross wurde.

Zunächst giebt Verf. eine Tabelle, die die Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit der Verdünnung veranschaulicht. Einige Beispiele seien hier wiedergegeben.

	Temperaturkoeffizient mit:		
	$^1/_1$	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$ norm. Lösung
HCl . .	$0{,}0_333$	$0{,}0_354$	$0{,}0_366$ (?)
$LiCl$ . .	$0{,}0_363$	$0{,}0_383$	$0{,}0_210$
$NaCl$ . .	$0{,}0_356$	$0{,}0_378$	$0{,}0_395$
$CdCl_2$ . .	$0{,}0_369$	$0{,}0_382$	$0{,}0_397$
NH_4Cl .	$0{,}0_358$ (?)	$0{,}0_385$ (?)	$0{,}0_2120$ (?)

KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ haben ähnliche Werte wie $NaCl$. HCl und NH_4Cl nehmen eine anomale Stellung ein, vielleicht ersteres wegen der Wasserstoffionen, letzteres wegen der Neigung, Amidverbindungen zu bilden. Bemerkenswert ist, dass jede Verdünnung ungefähr denselben Einfluss auf den Temperaturkoeffizienten hervorbringt, im Mittel $0{,}0_318$ — $0{,}0_319$, die Veränderungen gehen also nicht den Verdünnungen proportional (1 : 10 : 100), sondern deren Logarithmen.

Verf. berechnet nun mit Hilfe der Nernst'schen Formel $\pi = R \cdot T \ln \frac{P}{p}$ (π Potentialdifferenz, P der Lösungsdruck der Chlorelektrode, p der osmotische Druck der Chlorionen) den Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT}$. Da weder P noch p als konstant anzusehen ist, lautet das Differential

$$d\pi = R \cdot \left(dT \ln \frac{P}{p} + T \frac{dP}{P} - T \frac{dp}{p} \right).$$

Aus einer Überschlagsrechnung ergiebt sich jedoch, dass die letzten beiden Glieder nur den 10. Teil des ganzen Temperaturkoeffizienten ausmachen, weshalb Verf. sie vernachlässigt; es ist also

$$\frac{d\pi}{dT} = R \cdot \ln \frac{P}{p} = 0{,}0_3198 \log \frac{P}{p}.$$

P wird nun aus dem für K und Na beobachteten Temperaturkoeffizienten und dem Dissociationsgrad α zu 525 resp. 585 berechnet, und für die Berechnung der Temperaturkoeffizienten der Ketten mit anderen Metallchloriden 550 als Mittel in Rechnung gesetzt.

Stärke der Lösung		α	Temperaturkoeffizient ber.	Temperaturkoeffizient beob.	Differenz im Mittel
$BaCl_2$ . .	$^1/_1$	0,57	$0{,}0_359$	$0{,}0_353$	$-0{,}0_44$
	$^1/_{10}$	0,75	$0{,}0_377$	$0{,}0_373$	
	$^1/_{100}$	0,88	$0{,}0_395$	$0{,}0_392$	
$CdCl_2$ . .	$^1/_1$	0,20	$0{,}0_368$	$0{,}0_368$	$\pm 0{,}0_40$
	$^1/_{10}$	0,47	$0{,}0_381$	$0{,}0_382$	
	$^1/_{100}$	0,75	$0{,}0_397$	$0{,}0_397$	
$NaCl$ . . .	$^1/_1$	0,67	$0{,}0_358$	$0{,}0_356$	$\pm 0{,}0_40$
	$^1/_{10}$	0,84	$0{,}0_376$	$0{,}0_378$	
	$^1/_{100}$	0,93	$0{,}0_395$	$0{,}0_395$	
$ZnCl_2$ . .	$^1/_1$	0,50	$0{,}0_360$	$0{,}0_363$	$+0{,}0_41$
	$^1/_{10}$	0,74	$0{,}0_377$	$0{,}0_378$	
	$^1/_{100}$	0,88	$0{,}0_395$	$0{,}0_395$	
KCl . . .	$^1/_1$	0,75	$0{,}0_357$	$0{,}0_361$	$+0{,}0_42$
	$^1/_{10}$	0,86	$0{,}0_375$	$0{,}0_379$	
	$^1/_{100}$	0,94	$0{,}0_395$	$0{,}0_394$	
$LiCl$ . . .	$^1/_1$	0,62	$0{,}0_358$	$0{,}0_363$	$+0{,}0_46$
	$^1/_{10}$	0,81	$0{,}0_376$	$0{,}0_383$	
	$^1/_{100}$	0,92	$0{,}0_395$	$0{,}0_21$	

Mit Ausnahme von $BaCl_2$ und $LiCl$ ist die Übereinstimmung gut, auch bei Ca, Sr und Mg. Bei ersteren sind wahrscheinlich die letzten Glieder obengenannten Differentials nicht mehr zu vernachlässigen, d. h. $\frac{dP}{P} \gtrless \frac{dp}{p}$. — Aus der am Schlusse gegebenen Zusammenfassung sei noch betont, dass die „Normalelektrode" wegen der Merkurichloridbildung nach diesen Versuchen nicht beständig, die „Decinormalelektrode" zu Potentialvergleichungen geeigneter ist.

H. D.

Theorie des Reststroms, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet. E. Salomon, Ztschr. phys. Chem. **24**, 55—80 (1897). Ausführlicher Bericht über die in dieser Ztschr. **3**, 264 (1896) im Auszug gegebene Arbeit, enthaltend Berechnung des Reststroms und Tabellen, die eine gute Übereinstimmung, besonders im Falle des Quecksilbers zeigen. — Ferner berechnet Verf. aus seinen Versuchen, dass eine metallische Leitfähigkeit von seinem Elektrolyten (angesäuerte $HgNO_3$-Lösung zwischen Hg-Elektroden) höchstens $2{,}7 \cdot 10^{-12}$, bez. auf $Hg = 1$, betragen kann, während die elektrolytische Leitfähigkeit $1{,}11 \cdot 10^{-7}$ beträgt. — Eine Anwendung zur Bestimmung der Löslichkeit von schwerlöslichen Salzen (z. B. $AgCl$) und zum Titrieren ist in dieser Zeitschrift l. c. resp. **4**, 71 bereits gegeben.

H. D.

Leitungswiderstand einiger Eisenoxyde und -sulfide. A. Abt, Wied. Ann. **62**, 474—478 (1897). Verf. untersuchte den Widerstand von dimensional ausgemessenen Prismen verschiedener Erze mit dem Siemens'schen Universalgalvanometer. Es wurden von jedem Prisma 10—20 Messungen gemacht und das Mittel genommen (Schwankungen bei Magnetit z. B. 0,9 %). $t = 20^0$. Folgende Tabelle enthält die Resultate. *w* ist der Widerstand eines Cubikcentimeters des betr. Minerals.

Name	Fundort	*w*
Nickelerz I	Dobsina	0,0032
„ II	„	0,0074
Pyrrhotit I	Alsó Jása	0,0084
„ II	„	0,0102
Chalkopyrit	Oláhlápos	1,0176
Pyrit	Felsobánya	9,2
Magnetit I	Moravitza	7,060
„ II	„	10,760
„ III	„	97,89
„ IV	„	387,64
„ V	„	1433,51
„ VI	„	1684,55
„ VII	„	1714,71
„ VIII	„	4400
„ IX	„	4900
Hämatit I	Moravitza	1430,52
„ II	Kakukhegy	6214,64
„ III	Moravitza	6500
Siderit	Dobsina	7154

Die Tabelle mag zur Übersicht dienen, in wie weit der Widerstand der Erze eine definierte Grösse ist. Die verschiedenen untersuchten Prismen von Magnetit z. B. entstammen demselben Fundort und haben fast gleichen Eisengehalt. Verf. meint, dass die Verschiedenheiten dem Quarzgehalt zuzuschreiben seien, der wegen des grossen Widerstandes des Quarzes (Hauptachse $1{,}255 \cdot 10^{-15}$ Ohm) sehr von Einfluss ist. Die Prismen waren alle feinkörnig und frei von Rissen. Leider hat Verf. nicht die einzelnen Prismen auf den Quarzgehalt untersucht, es müsste sich dann doch einigermassen Proportionalität ergeben haben. Verf. schlägt vor, den Magnetit für Etalons für grosse Widerstände zu benutzen. H. D.



STROMERZEUGUNG.

Ein **Luftelement** von H. N. Warrren enthält als Kathoden poröse Graphitplatten, von denen etwa der vierte Teil durch Tränken in Platinoxalat, Trocknen und Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre platiniert ist. Diese Platten werden nun so in eine stark angesäuerte Lösung von Ferrisulfat eingesetzt, dass der platinierte Teil der Platten mit der Luft in Berührung ist. Als Anode dient ein amalgamierter Zinkstab. Ein Element, dessen Flüssigkeitsbehälter 180 mm Durchmesser und 125 mm Höhe (oder 180 mm Höhe und 125 mm Durchmesser? — Der Text der Originalmitteilung ist hier nicht klar.) hatte und 120 g Ferrisulfat enthielt, lieferte 24 Stunden lang einen Strom von 2 Volt und 3 Ampère. Lässt die Wirkung des Elementes infolge der Umwandlung des Ferrisulfates in Ferrosalz nach, so braucht man nur den Zinkstab aus der Lösung hervorzuziehen, um nach kurzer Zeit das Ferrisalz wieder oxydiert und das Element damit wieder wirksam zu finden. B.

de Rufz de Lavison will mit erwärmter **Luft als Depolarisationsmittel** in galvanischen Elementen Vorteile erzielen, welche doch wohl nicht billig erkauft sind. (D. R. P. Nr. 94141.)

Die Elemente bestehen z. B. aus Metallscheiben *a*, welche aus Kupfer oder aus mit Kupfer überzogenen Metallplatten hergestellt sind, und Zinkscheiben *b*. Die Scheiben *a* werden in langsame Umdrehung versetzt, und ihr über die Gefässe *c* hinausragender Teil befindet sich in einer Atmosphäre, die mittels einer weiter unten beschriebenen Einrichtung erhitzt wird. Die eine gemeinsame Gruppe bildenden Scheiben der Elemente sind unter Zwischenschaltung von Isoliermaterial auf einer Welle *d* angebracht, die mittels einer Riemscheibe *e* durch einen beliebigen Motor in Umdrehung versetzt wird.

Die Elemente derselben Gruppe werden in dem angeführten Beispiel mittels der Bürsten *f* hintereinander geschaltet, die auf den Stäben *g* der die negative Elektrode eines Elementes bildenden Scheibenpaare schleifen. Diese sind mit der Zinkplatte des nächsten Elementes verbunden.

Die Elemente derselben Gruppe sind in demselben Behälter eingeschlossen, der durch Zwischenwände geteilt ist. Jede Gruppe von Elementen ist in einem Raum *i* angeordnet, der auf geeignete Weise geheizt wird, z. B. mittels einer mit mehreren Dochten versehenen Lampe *k*, die am unteren Ende eines viereckigen Rohres *l* angeordnet ist. Die Räume sind teilweise mit doppelten Wandungen versehen, zwischen denen eine die Wärme schlecht leitende Masse *m* angebracht ist, so dass der Raum,

in dem sich die Scheiben *a* befinden, gegen Abkühlung geschützt, und die Flüssigkeit vor Erwärmung bewahrt ist.

Die kalte Luft tritt von aussen durch die durchbrochenen Wandungen *n* ein und fliesst zum Teil in das Rohr *l*, um die Verbrennung der Lampe zu unterhalten. Ein anderer Teil gelangt in das Rohr *o*, welches das erstgenannte Rohr umschliesst, erwärmt sich dort, indem die Luft an den Hindernissen *p* vorbeistreicht, die zwischen den beiden Rohren angeordnet sind, und gelangt endlich in

Fig. 107.

Fig. 108.

Räume *i*, Die Erwärmung wird noch durch Flügel *q* vergrössert, welche im oberen Teil der Längsseiten des Rohres *l* eine wellenförmige Wand bilden und dazu bestimmt sind, die Luft der die Batterie umschliessenden Räume zu erwärmen.

Bei einer Temperatur von 30 bis 40° findet eine bemerkenswerte Depolarisation statt. Sie beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei ungefähr 100° ausserordentlich stark. Ein Element von kaum 4 kg Gewicht kann z. B. bei einer Spannung von 0,8 Volt 30 Ampère liefern. Wenn grössere Stromstärken erforderlich sind, muss eine ziemlich konzentrierte Säurelösung angewendet, und von vornherein etwas Kupfersulfat in die Flüssigkeit gebracht werden, weil die Batterie erst dann eine bestimmte Stromstärke liefert, wenn eine entsprechende Menge Kupfersulfat gebildet ist. Wird diese Menge gleich in die Flüssigkeit gegeben, so kann die Batterie sofort den gewünschten Strom liefern.

In Fig. 110 bis 112 ist eine andere Ausführungsform der Batterie dargestellt.

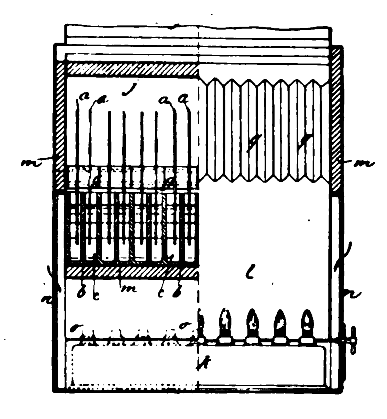


Fig. 109.

Die Zinkelektroden *r* besitzen die Form eines viereckigen, unten offenen Kastens, während die negativen Elektroden aus Scheiben *s* bestehen, die unter Zwischenfügung von Isoliermasse auf einer sehr langsam rotierenden Welle *t* angebracht sind.

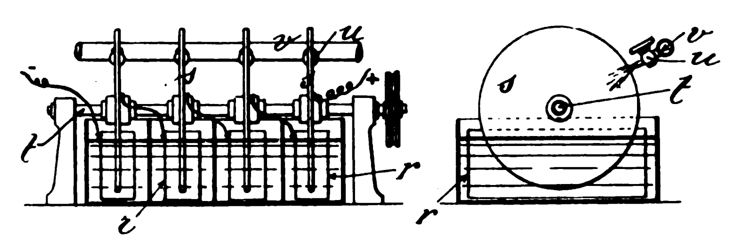


Fig. 110. Fig. 111.

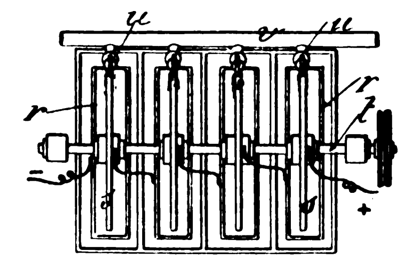


Fig. 112.

Die Erwärmung des aus der Flüssigkeit herausragenden Teiles der Scheiben erfolgt durch eine Anzahl von Brennern *u*, die auf einem gemeinsamen Zuflussrohr *v* für das flüssige oder gasförmige Brennmaterial angeordnet sind. Die verschiede-

nen Elemente der Batterie können entweder parallel oder hintereinander geschaltet werden.

Die Erhitzung der negativen Elektroden kann dadurch bewirkt werden, dass man sie in ein erwärmtes Rohr eintreten lässt; man kann auch die verschiedenen Teile der Scheibe nacheinander erhitzen, indem man den Strom mittels einer an der Scheibe schleifenden Bürste abnimmt, wobei jeder erhitzte Teil sich bei der Berührung mit der Luft oxydiert.

Die Erwärmung kann auch intermittierend stattfinden, indem man die negativen Elektroden in bestimmten Zwischenräumen erwärmt oder auch vorher, je nach der Leistung, die man von der Batterie verlangt.

Ein **Element** von Fuchs (D. R. P. Nr. 94140 vom 28. November 1896) enthält eine Alkalichloridlösung mit festem, in einem Filterbehälter befindlichen Bleisulfat als Elektrolyten. Als Anode dient Zink.



AKKUMULATOREN.

Majert und Berg's **Akkumulatorelektroden** für hohe Stromdichten und Kapazitäten (D. R. P. Nr. 94654 vom 28. November 1896) bestehen aus der vollen Kernplatte *a*, in welcher wie in Fig. 113 mit dem Stahl der Fig. 119, und zwar durch die Schneide *c* eine Rinne ausgehoben ist, welche entweder in gerader oder in gewundener Richtung, wie solche in Fig. 115, 116, 117 und 118 dargestellt sind, verlaufen. Die geneigte Wand *f* wird dann von einer zweiten Schneide *d* des Stahles bis zur Tiefe des Grnndes *e* von dem Material der Kernplatte *a* losgetrennt und gleichzeitig auch senkrecht aufgebogen. Bei dieser Herstellungsweise findet ein Materialverlust statt, der sich nach der Breite und Tiefe der herzustellenden Rinnen richtet.

In Fig. 114 besteht die Platte ebenfalls aus der Kernplatte *a* und der Stahl nach Fig. 120 greift in das Material ein, trennt es in schräger Lage los und lässt es an seiner hinter der Schneide angeordneten Fläche *h*, die entsprechend gebogen oder gekrümmt ist, abgleiten, wobei es zugleich aufgerichtet wird. Im weiteren Arbeitsgange findet eine ebenso starke Abtrennung des Materials statt, so dass die Rippen in angemessener Entfernung von einander zu stehen kommen.

Ein Materialverlust findet hierbei nicht statt.

Fig. 119 zeigt den Stahl für die erste Herstellungsweise. Er besteht entweder aus einem Stahl mit zwei Schneiden *c d*, die so angeordnet sind, dass die Schneiden hintereinander und in angemessener versetzter Entfernung stehen, so dass einmal dadurch ein Hintereinanderarbeiten und ein Arbeiten im gewissen seitlichen Abstand möglich ist. Der seitliche Abstand beider Schneiden bedingt die Stärke der Rippen. Der in Fig. 120 dargestellte Stahl, mit welchem die in Fig. 114 gezeichnete Platte hergestellt wird, hat nur eine Schneide, hinter der eine gekrümmte Fläche *h* sich befindet,

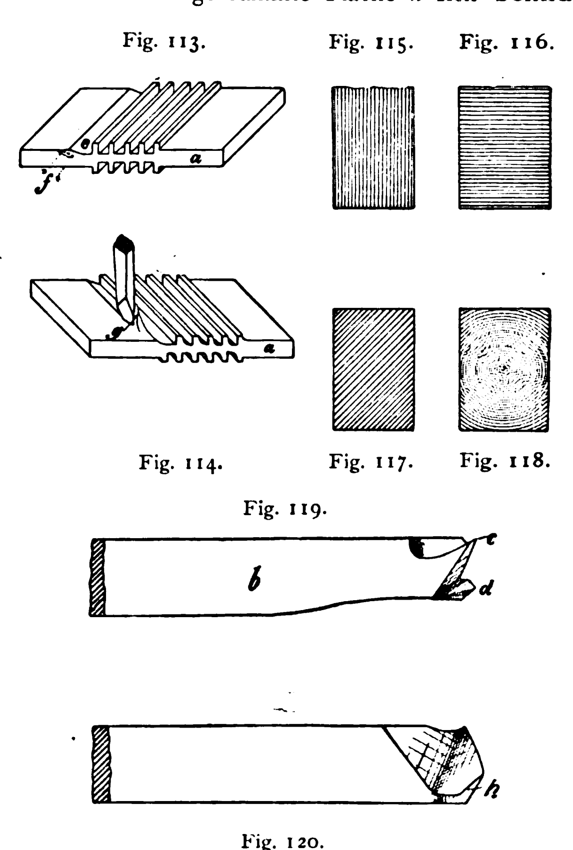


Fig. 113. Fig. 115. Fig. 116. Fig. 114. Fig. 117. Fig. 118. Fig. 119. Fig. 120.

durch welche der von der Grundplatte *e* losgetrennte Streifen *g* sofort aufgerichtet wird. Durch die Form dieser Fläche wird die Stellung der Rippen bedingt.

In der beschriebenen Weise können die Platten sowohl auf der Drehbank als auch auf der Hobelmaschine angefertigt werden.

Eine **Akkumulator - Elektrodentasche** von Contades (D. R. P. Nr. 94167 vom 9. Januar 1897) besteht aus zwei Teilen *A*, *B*, welche aus porösem Material hergestellt und perforiert sein können. Die Löcher brauchen sich dabei nicht über die ganze Wand zu erstrecken. Die beiden Behälterteile,

welche die positive Elektrode einschliessen und schützen, greifen ineinander und lassen beim Laden der Sammlerbatterie das Aufquellen der wirksamen Masse ohne erheblichen Widerstand vollziehen. Ferner kann hierdurch die Entladung sowie Ladung schnell und ohne die geringste Änderung der Platte erfolgen und die Kapazität der Batterie erhöht werden.

Der Elektrodenbehälter wird von elastischen Bändern oder Ringen *D* aus Kautschuk oder auch

Fig. 121.

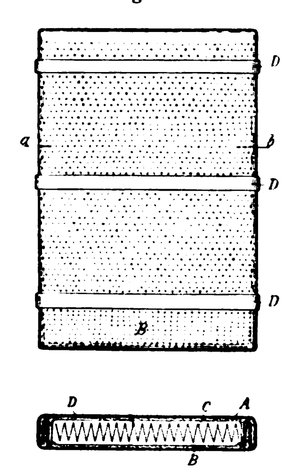


Fig. 122.

Metall, wie Blei, Zinn u. s. w., umgeben. Diese Anordnung ermöglicht, dass sich das Aufquellen ohne Beschädigung der Behälterwandungen vollziehen kann, und dass die wirksame Masse in sicherem Kontakt mit der metallischen Ableitung *C* bleibt. Es werden entweder zwei oder eine grössere Anzahl solcher Bänder verwendet.

Schutzhülle für Akkumulatorelektroden.

Silberstein will die bisher für diesen Zweck vorgeschlagenen Stoffe, wie Filz, Asbest, Celluloid, Hartgummi, Pergament u. dgl. durch Holzkohle ersetzen, welche sich durch Durchlässigkeit und Widerstandsfähigkeit auszeichnet.

Die Herstellung der Holzkohle kann durch trockne (Feuer) oder nasse (Schwefelsäure) Verkohlung geschehen.

Die weitere Reinigung findet durch Auslaugen mit Mineralsäuren und Nachbehandlung durch Wasser statt, wodurch die etwa noch vorhandenen schädlichen Aschensalze aus der Holzkohle entfernt werden.

Die Anfertigung der Schutzhülle für die Elektrode geschieht in der Weise, dass Platten von gewünschter Grösse und Stärke direkt verkohlt und um die Elektrode herumgelegt werden, oder dass ein die wirksame Masse aufnehmender Schutzkasten aus Holzkohlenpulver durch mechanische Pressung hergestellt wird. (D. R. P. Nr. 95269 vom 4. Februar 1897.) B.



AMTLICHE BEKANNTMACHUNGEN.

Zum Professor für Metallhüttenkunde und Probierkunst an der königlichen Bergakademie Berlin wurde der bisherige Assistent daselbst, Dr. Pufahl, ernannt.



SPRECHSAAL.

Mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, stellen wir unter obigem Titel einige Spalten dieser Zeitschrift für die Diskussion von Tagesfragen zur Verfügung.

Über die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn.

Von H. Ost.

In Heft 10 dieser Zeitschrift, S. 244, erörtert A. Waller meine Versuche über die elektrolytische Fällung und Trennung von Antimon und Zinn in Schwefelnatriumlösung, welche ich in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 321 mitgeteilt habe. Ich zeigte, dass diese Trennung nur mit schwachen Strömen von nicht über 0,3 Amp. für 100 qcm Kathodenfläche, bei 1,0 — 1,3 Volt Badspannung, sicher gelingt, dass stärkere Ströme dagegen erhebliche Mengen Zinn mit dem Antimon ausfällen können. Waller bestätigt in einer längeren Versuchsreihe dies Resultat vollkommen und hätte sich also dabei beruhigen können. Er knüpft aber an seine Versuche eine Theorie, die besser nicht geschrieben wäre, und sucht mir Belehrungen zu erteilen, die ich zurückweisen muss.

Wie meine und auch Wallers Versuche zeigen, ist die Badspannung der Schwefelnatrium-Antimonlösung für ein und dieselbe Stromstärke nicht konstant, sie schwankte z. B. für kalte Bäder von gleicher Zusammensetzung bei 0,5 Amp. zwischen 1,0 bis 1,3 Volt. Gleichwohl glaubt Waller aus meinen Versuchszahlen, von denen er einige ganz willkürlich herausgreift, die zur Abscheidung des Antimons erforderliche Zersetzungsspannung mit 0,9 Volt für kalte Bäder, und mit 0,76 Volt für 70° warme herausrechnen zu können. Aus seinen eigenen Versuchen, bei denen er eine andere, vermutlich konzentriertere Schwefelnatriumlösung anwendet (nach der angegebenen Darstellungsweise bekommt man keine Lösung von bekannter Zusammensetzung) berechnet er für warme Lösungen nur eine Zersetzungsspannung von 0,43 Volt. Diese grosse Differenz hätte Waller wohl darauf hinweisen müssen, dass sich auf seinem Wege die Zersetzungsspannung nicht ermitteln lässt. Waller übersieht, dass die an den Bädern beobachtete Spannung diejenige der Schwefelnatriumlösung ist, und dass diese Lösung beim Durchgange des Stromes



eine Reihe von sehr verschiedenen chemischen Umwandlungen erleidet, welche die Badspannung veränderlich macht. Anfangs beobachtet man an der Kathode eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die später nachlässt, an der Anode scheidet sich Schwefel ab, der sich dann zu Polysulfid löst, es entstehen Hydrosulfid, Thiosulfat etc. Ist in der Schwefelnatriumlösung, die ja zur Analyse sehr konzentriert angewendet wird, die übliche kleine Menge Antimon als Sulfosalz gelöst, so sind bei gleicher Stromstärke und Spannung die Vorgänge dieselben, nur dass mit dem Wasserstoff an der Kathode gleichzeitig Antimon ausfällt. Ich habe auf diese Thatsachen in meiner angezogenen Abhandlung genügend hingewiesen. Der Grund, weshalb Waller bei seinen Versuchen niedrigere Spannungen hatte als ich, liegt vermutlich nur darin, dass er konzentriertere Schwefelnatriumlösungen anwandte; wie man die Spannung durch Verdünnung der Schwefelnatriumlösung beliebig erhöhen kann.

A. Waller hat die Sache sehr leicht genommen und mag aus der in demselben Heft dieser Zeitschrift abgedruckten Arbeit von Lorenz: „Zur Kochsalzzerlegung" ersehen, wie man bei der Ermittelung von Zersetzungsspannungen zu verfahren hat.

Waller nimmt nun die aus seinen Versuchen abgeleitete Zersetzungsspannung von 0,43 Volt für Antimon als richtig an und fährt mit gesperrtem Druck fort: „Die Zersetzungsspannung des Zinnsalzes liegt ungefähr 0,3 Volt höher, also bei 0,75 Volt. Sowie die Elektrodenspannung der elektrolytischen Zelle diesen Betrag erreicht oder übersteigt, fällt neben dem Antimon auch Zinn aus und die Niederschläge werden zu schwer befunden." Das widerspricht doch gar zu offenkundig den Thatsachen, denn meine Versuche, die Waller kurz vorher mitteilt und als richtig bestätigt, zeigen klar, dass bei 0,1 bis 0,3 Amp. Stromstärke bei gleichzeitiger Badspannung von 1,0 bis 1,3 Volt das Antimon vollkommen frei von Zinn quantitativ ausfällt.

Waller schliesst seine Abhandlung mit den Sätzen: „Von „starken" oder „schwachen" Strömen bei Angabe elektrolytischer Versuchsbedingungen zu reden (wie ich es gethan habe), ist durchaus unzulässig." (Hier hat Waller „oder Stromdichte" hinzuzufügen vergessen.) „Denn hat man eine Zelle vom inneren Widerstande 0,1 Ohm, so wird ein Strom von 3 Amp. — also gewiss ein starker Strom — an den Elektroden erst eine Spannung von 0,3 Volt erzeugen, die zur Abscheidung von Antimon noch nicht hinreicht. Hat man andererseits eine Zelle von 20 Ohm Widerstand, so erzeugt ein Strom von 0,1 Amp. schon eine Elektrodenspannung von 2 Volt, bei welcher bereits Zinn in grosser Menge neben Antimon ausfällt." Will Waller den Leser damit über das Ohm'sche Gesetz belehren, oder will er ihn glauben machen, dass man im vorliegenden Falle, bei den Antimonbestimmungen, die Widerstände der Bäder zwischen 0,1 bis 20 Ohm variieren lassen könne?



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 19. L., zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Hauptversammlung 1898.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1898 in Leipzig, und zwar in den Tagen vom 13. bis 16. April abzuhalten. Anträge für die Versammlung und Wünsche für die Zeiteinteilung werden baldigst an die Geschäftsstelle erbeten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 552. Imhoff, Paul, Charlottenburg, Hardenbergstr. 42, 2. r.
„ 553. Löwenstein, S., Frankfurt a. M., Mendelssohnstrasse 63.
„ 554. Balachowsky, Dmitry, Ingenieur, Aachen, Grosskölnstrasse 20.
„ 555. Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Giessen, Giessen, Liebigstrasse 12.
„ 556. Dörr, Carl Theodor, Dr. phil., Chemiker und Techniker, Ohligs.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 605. Akkumulatorenfabrik Wüste & Rupprecht, Baden und Wien, Baden bei Wien.
„ 606. Chemisches Universitäts-Laboratorium, Breslau, Burgstrasse.
„ 607. Bodländer, Dr. G., Göttingen, Schulstrasse 2.
„ 608. Salomon, Dr. Ernst, Göttingen, Walkemühlenweg 23.
„ 609. Alexander, Fritz, Kaufmann, Breslau, Königsplatz 8.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

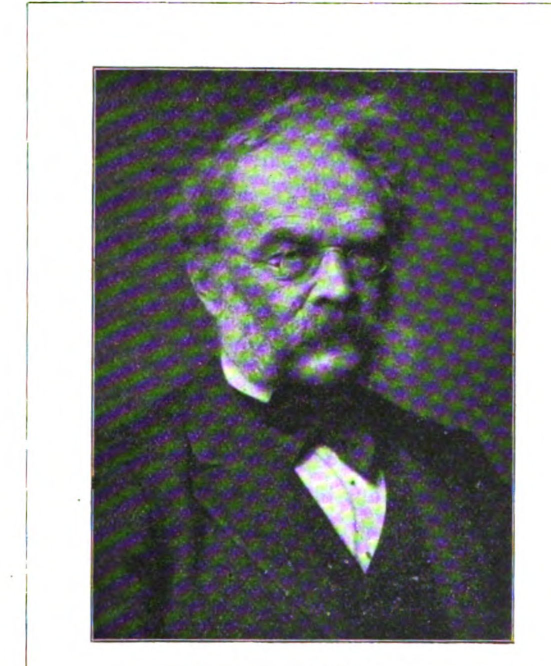
No. 12. 20. Dezember 1897. IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

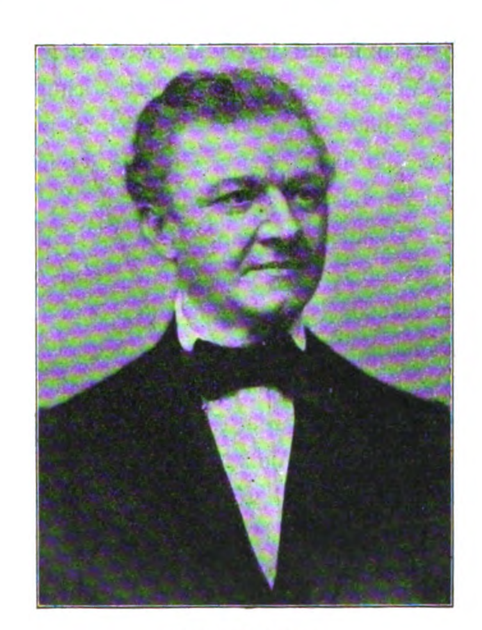
Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Siemens & Halske.

Bevor das Jahr 1897 zu Ende geht, fühlen wir uns verpflichtet, noch des Jubiläums einer Firma zu gedenken, ohne welche die elektrochemische Technik nicht auf der Stufe stände, bis zu welcher sie sich Dank den hervorragenden Leistungen von Werner von Siemens und seiner Mitarbeiter emporschwingen konnte.



Werner von Siemens.



J. G. Halske.

Nachdem der damalige Artillerie-Lieutenant Werner Siemens, angeregt durch Jacobi's bekannte Entdeckung, sein Interesse der Elektricität

zugewandt, und im Jahre 1841 ein neues Verfahren der galvanischen Vergoldung ausgearbeitet, im Jahre 1845 einen Geschwindigkeitsmesser, in demselben Jahre ein neues System von Zeiger- und Drucktelegraphen, und ein Jahr später eine noch heute mustergültige Presse zur Herstellung von Drahtisolationen erdacht, und mit letzterer Erfindung die Frage der Herstellung unterirdischer und submariner Kabellegung gelöst hatte, nahm er im Jahre 1847 seinen Abschied, um sich mit dem talentvollen Mechaniker J. G. Halske, in dem er schon seit 1845 einen verständnisvollen Mitarbeiter gefunden, zur Gründung einer Telegraphenbauanstalt unter dem Namen Siemens & Halske zu vereinigen. Die Revolution von 1848 und der dänische Krieg riefen ihn allerdings noch einmal zum Heere zurück, in dem er sich durch Anlegung der ersten unterseeischen Minen im Kieler Hafen, bei der Einnahme und Verteidigung von Friedrichsort, durch Anlage der Eckernförde Batterien, bei der Legung einer unterirdischen Telegraphenlinie zwischen Berlin und Frankfurt, sowie einer Telegraphenlinie unter Wasser durch den Rhein bei Köln, auszeichnete. Im Sommer 1849 trat er endlich dauernd in das Geschäft zurück und es folgt nun eine Zeit so fruchtbringender Thätigkeit, dass unser ganzes Verkehrswesen und unsere wichtigsten Industriezweige unter dem Einflusse des Siemensschen Geistes ein ganz neues Gepräge erhielten. Die Entwicklung des Telegraphenwesens, die Erfindung der Dynamomaschine, diese Verdienste würden gewiss mehr als ausreichend sein, dem Namen Siemens & Halske ein dauerndes Andenken, dauernde Dankbarkeit bei Mit- und Nachwelt zu sichern; aber es giebt kaum einen Zweig der angewandten Elektricitätslehre, der nicht in dieser von wissenschaftlichem Vorwärtsstreben geleiteten Werkstatt seine Pflege und wirksame Förderung gefunden hätte.

Dass sich unter der Leitung der Brüder Karl und Wilhelm Siemens in Petersburg und in London schon während der 50er Jahre selbständige Filialen des deutschen Hauses entwickelten, denen später noch viele andere Zweigniederlassungen folgten, ist bekannt genug.

Von den drei Brüdern Werner, Wilhelm und Karl erlebte nur der letzte das Fest des 50jährigen Bestehens des Welthauses; Wilhelm, der Leiter des Londoner Hauses starb, mit allen in England für Techniker und Gelehrte erreichbaren Ehren überhäuft, schon im Jahre 1883; Werner neun Jahre später.

Die Leiter der umfangreichen Werke haben übrigens auch verstanden, durch wohlwollende Fürsorge für ihre Beamten und Handwerker sich zu allen Zeiten einen zuverlässigen Stamm schaffensfreudiger Mitarbeiter zu erwerben und zu erhalten. Wir brauchen keine Zahlen hier zu nennen, der Erfolg der Gesamtheit zeugt hinreichend für das gute Einvernehmen zwischen Arbeitgeber und Arbeitnehmer.

Seit Juni dieses Jahres haben die jetzigen Geschäftsinhaber Karl Siemens, Arnold und Wilhelm von Siemens, die beiden Söhne von Werner von Siemens, bei dem Umfange, den das Geschäft angenommen hatte, die Umwandlung der Häuser zu Berlin, Charlottenburg und Wien in eine Aktiengesellschaft vollzogen, nachdem das englische Haus schon längst die Form einer Familien-Gesellschaft angenommen hatte.

Den Begründern und Mitarbeitern des Hauses Siemens & Halske war es vergönnt, die grössten Aufgaben unsres Jahrhunderts zu lösen. Was wir Elektrochemiker ihnen noch besonders verdanken, braucht an dieser Stelle nicht erst namhaft gemacht zu werden, um volle Würdigung zu finden.

Möge das Haus blühen und gedeihen, so lange man den Namen Siemens & Halske dankbar nennen muss!



ÜBER DIE KAPILLARELEKTRISCHEN ERSCHEINUNGEN.[1])

Von *H. Luggin.*



n der Oberfläche flüssiger Körper sind bekanntlich Spannkräfte, die sogenannten Kapillarkräfte, thätig, welche dahin wirken, die Oberfläche möglichst zu verkleinern. Unter dem Einflusse dieser Kapillarkräfte benehmen sich die Flüssigkeiten so, als ob sie in eine Haut eingeschlossen wären, welche sich zusammenzuziehen strebt; sie zeigen das Bestreben Kugelgestalt anzunehmen, denn in dieser Form hat ihre Oberfläche das kleinste Ausmass. Die Erscheinung ist derart charakteristisch für alle flüssigen Körper, dass man in der Physik von einem tropfbar flüssigen Aggregatzustande zu sprechen gewöhnt ist.

Wir können die Spannkräfte in der Flüssigkeitsoberfläche auf mannigfache Arten nachweisen und auch messen. Beispielsweise können wir eine sehr dünne Platte aus passendem Material, deren untere Kante eine gegebene Länge L hat, in die Flüssigkeit tauchen und dann so wieder herausziehen, dass diese untere Kante, die wir uns völlig geradlinig denken, stets horizontal bleibt; in der Weise wird ein dünnes Flüssigkeitshäutchen ausgezogen, das die Platte wieder herabzuziehen bestrebt ist. Dieser Zug rührt von der Kapillarspannung her, er wirkt in der ganzen Länge der unteren Plattenkante und zwar zu beiden Seiten der Flüssigkeitslamelle, also in einer Gesamtlänge $2\ L$. Der Zug pro Längeneinheit heisst die Kapillarspannung der Flüssigkeit. Wir können die Platte auf eine Wage hängen und dann die Kapillarspannung durch Wägung bestimmen. Allerdings würde eine genaue Messung auf diesem Wege nicht ganz leicht sein, denn wir müssten die Flüssigkeitslamelle so weit ausziehen, dass ihre Seitenflächen parallel werden, damit die Kapillarspannung in genau senkrechter Richtung nach abwärts ziehe.

Am einen Ende dieses Wagbalkens (Demonstration) hängt an Stelle der Wagschale eine sehr dünne Kupferlamelle von Rechteckform, deren Seitenflächen zum Schutz gegen Amalgamierung mit Schelllack überzogen sind. Die untere 5 cm lange Kante der Platte ist aber blank gelassen. Gegenwärtig ist die Wage austariert. Unter der Platte steht eine quecksilbergefüllte Schale. Ich hebe die Schale so, dass das Quecksilber die untere Kante der Platte benetzt. Wenn ich nun die Schale wieder senke, so wird die Platte nach abwärts mitgezogen. Wie Sie sehen, genügt selbst ein Gewicht von $1\frac{1}{2}$ g noch nicht, um die Platte wieder vom Quecksilber abzureissen, ja es sollten selbst 4 g noch nicht ausreichen, denn die Kapillarspannung reinen trockenen Quecksilbers beträgt nur 0,55 g per Centimeter.

Auch wenn wir das Quecksilber mit Wasser oder mit einer wässerigen Lösung überschichten würden, wären namhafte Kapillarspannungen zu beobachten. Es würde sich aber in diesem Falle eine auffallende Inkonstanz in den Werten ergeben, die davon herrührt, dass die Kapillarkonstante benetzten Quecksilbers merkwürdigerweise von seinem elektrischen Zustande abhängt. Die Kapillarkonstante des Quecksilbers wird unter Elektrolyten vom Grade der Polarisierung seiner Oberfläche beeinflusst, — mit dieser Thatsache wollen wir uns heute beschäftigen.

Den Einfluss der elektrischen Spannung des Quecksilbers auf die Kapillarkonstante macht folgender Versuch deutlich. Sie sehen hier eine Wage (Demonstration), an deren einem Balken zwei aufeinander gekittete Glasplatten aufgehängt sind. Zwischen den Glasplatten ist eine dünne rechteckige Glimmertafel mit ihrem oberen Ende eingeklemmt. Durch diese Befestigungsart wird die Glimmerplatte in vertikaler Lage erhalten, sie taucht mit ihrer 7 cm langen Schmalseite in Quecksilber, das ein paar Centimeter hoch mit ziemlich konzentrierter Natriumsulfatlösung überschichtet ist. Dort wo das Glimmerblatt in das Quecksilber *Hg* taucht, hat es eine Kerbe in der Oberfläche hervorgebracht; es hat die Quecksilberoberfläche nach abwärts gebogen und gedehnt und nun sucht die Kapillarspannung ihrerseits wieder das Glimmerblatt in die Höhe zu heben. Dieser kapillare Auftrieb des Glimmerblattes ist viel grösser als der hydrostatische, der von der Verdrängung des Quecksilbers durch den Glimmer herrührt. Augenblicklich ist die Wage derart austariert, dass allen Kräften das Gleichgewicht gehalten wird, die Zunge spielt auf Null ein. Sollte sich aber durch elektrische Einflüsse die Kapillarspannung das Quecksilbers verändern, der kapillare Auftrieb des Glimmer-

[1]) Ich erlaube mir den vorstehenden Experimentalvortrag, den ich als Probevorlesung an der grossh. techn. Hochschule in Karlsruhe gehalten habe, nachstehend mitzuteilen, da die darin beschriebenen Demonstrationsversuche zum Teile neu sind.

blattes also ein anderer werden, dann wird die Wage einen Ausschlag geben. Um die Bewegungen der Wage weithin sichtbar zu machen, ist die Zunge durch einen Faden mit einem langen Zeiger verbunden, der um eine horizontale Achse drehbar ist. Der Faden wird durch eine geeignete seitliche Belastung des Zeigers in Spannung versetzt. Jede Bewegung der Wage überträgt sich auf den Zeiger; wenn die Wage auf Null steht, hat der Zeiger seinen höchsten Stand.

Es soll nun die Quecksilberoberfläche auf wechselnde elektrische Spannungen gebracht werden oder mit einem anderen Ausdrucke: sie soll verschiedenerlei Polarisierungen erleiden. Dazu ist folgende Einrichtung getroffen. Sie sehen hier einen dünnen Platindraht *A B* ausgespannt, der mit den Polen einer Batterie von zwei Akkumulatoren verbunden ist. Längs des Drahtes steigt die elektrische Spannung — oder mit einem anderen Worte das Potential — in linearer Weise vom negativen zum positiven Ende hinan; ein Schleifkontakt kann am Drahte hin und her geführt werden.

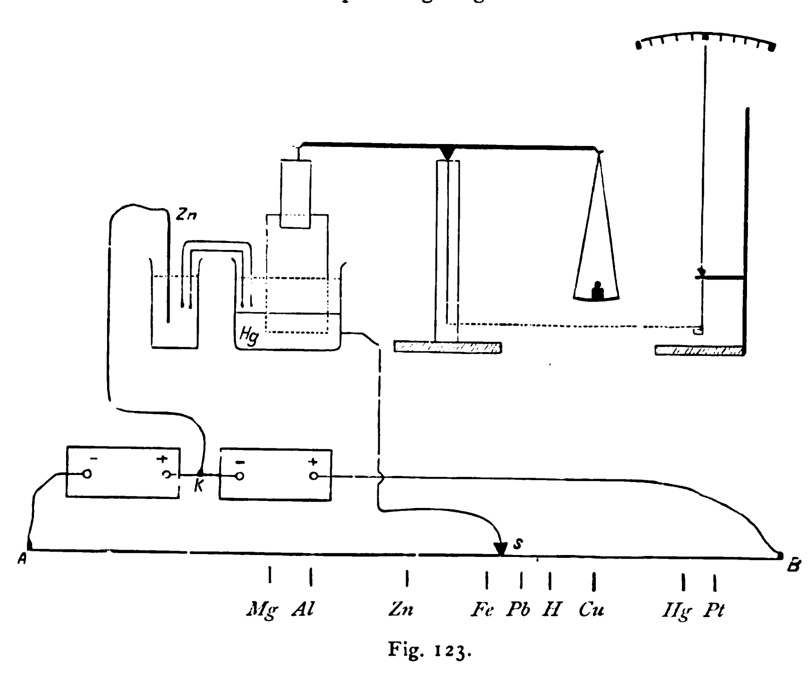


Fig. 123.

Am Verbindungsdrahte zwischen den beiden Akkumulatoren ist eine Polklemme *k* angebracht; diese Klemme hat gleiche elektrische Spannung wie die Mitte des Platindrahtes. Die Verbindungsklemme *k* ist durch einen Draht mit einem Zinkstab *Zn* verkoppelt, der in Zinksulfat taucht. Das Zinksulfat ist durch einen mit Natriumsulfat gefüllten und einseitig verschlossenen Heber[1]) mit dem Natriumsulfat verbunden, das über das Quecksilber *Hg* geschichtet ist. Vom Quecksilber führt eine im übrigen isolierte Zuleitung zum Schleifkontakt *s*.

Bei der Anordnung, die hier getroffen ist, wird das Zink, da es in Zinksulfat taucht, seine Spannung stets unverändert beibehalten; das Quecksilber aber wird seine elektrische Spannung je nach der Stellung des Schleifkontaktes verändern. Bringen wir den Schleitkontakt in die Mitte des Platindrahtes, so wird das Quecksilber die elektrische Spannung des Zinks besitzen, denn die Mitte des Platindrahtes hat gleiche Spannung wie die mit dem Zink verbundene Klemme *k*. Verschieben wir den Schleifkontakt gegen *A* oder *B*, so wird die elektrische Spannung entsprechend höher oder niedriger ausfallen. Um die Zustände zu charakterisieren, welche das Quecksilber beim Hin- und Herschieben des Gleitkontaktes der Reihe nach durchläuft, habe ich unterhalb des Platindrahtes die Spannungsreihe der Metalle in entsprechendem Massstabe aufgetragen. Diese Spannungsreihe würden wir erhalten, wenn die Metalle *Mg, Al, Zn, Cu* etc. jedes in eine normale Lösung seines Salzes tauchen, die Lösungen unter einander durch Heber verbunden und dann die Potentiale der Metalle unter einander mittels eines Elektometers verglichen würden. Steht der Schleifkontakt in der Mitte der Brücke, so besagt die unterstehende Marke *Zn*, dass dem Quecksilber das Potential einer Zinkelektrode in normalem Zinksulfat erteilt ist, steht er auf *Cu*, so hat das Quecksilber die um ein Volt höhere Spannung einer Kupferelektrode in Kupfersulfat u. s. w. Ich will nun das Quecksilber die verschiedenen Stufen der Spannungsreihe durchlaufen lassen und bitte auf die gleichzeitigen Ausschläge des Zeigers zu achten, der

[1]) Es ist angezeigt, dieses Heberrohr recht weit zu wählen, allenfalls auch wohl die Zinkelektrode, von einer Tiermembrane umhüllt, direkt in die Lösung in *G* zu tauchen. Sowie nämlich nur die mindeste Verunreinigung in das Quecksilber kommt, bedarf es zu seiner Polarisierung auf beliebige Potentiale verhältnismässig beträchtlicher Ströme. Auch fand ich es vorteilhaft, die Oberfläche des Glimmerblattes mit Smirgel etwas zu rauhen, damit kein Gleiten des polarisierten Quecksilbers am Glimmer stattfindet, wodurch der Auftrieb zu klein ausfällt.



mit der Wage verbunden ist. Ich beginne mit einer Stellung des Schleifkontaktes etwa in der Mitte zwischen *Fe* und *Pb*: Der Zeiger steht genau vertikal. Nun verschiebe ich den Schleifkontakt langsam gegen das positive Ende des Drahtes: die Bewegung des Zeigers ist anfangs nur sehr gering, sie deutet auf eine Abnahme der Kapillarspannung. Aber schon wenn die Marke *Cu* erreicht ist, ist diese Abnahme recht deutlich und sie wird nun immer rascher, je weiter ich den Schleifkontakt gegen *B* verschiebe. Wenn die Marke *Ag* fast erreicht ist, wenn also das Quecksilber nahezu die elektrische Spannung einer Quecksilberelektrode unter Quecksilberoxydulnitratlösung annimmt, beobachten wir eine derartige Abnahme der Kapillarspannung, dass wir selbst durch Auflegen eines Grammgewichtes in der Wagschale die Verminderung des kapillaren Auftriebes auf Seite des Glimmerblattes nicht annähernd kompensieren können,

Führe ich den Schleifkontakt in seine ursprüngliche Lage zwischen *Pb* und *Fe* zurück, so stellt sich wieder die hohe Kapillarkonstante her. Wird aber der Kontakt nun noch weiter gegen das negative Ende des Drahtes hin verschoben, so hat dies keine Zunahme der Kapillarspannung mehr zur Folge, sondern im Gegenteil eine Abnahme, die erst unbedeutend ist, die aber rascher und rascher wird, je weiter ich den Kontakt fortrücke. Offenbar hat die Kapillarkonstante des Quecksilbers ein Maximum, wenn seine elektrische Spannung zwischen der des Bleies und des Eisens ist, zu beiden Seiten dieses Potentialwertes fällt die Kapillarspannung annähernd symmetrisch ab.

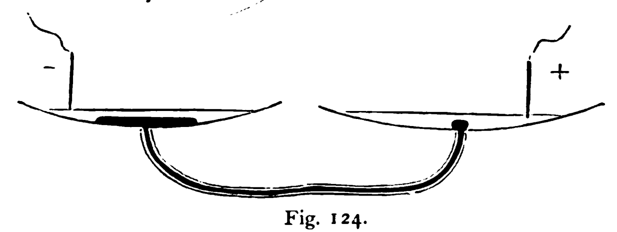


Fig. 124.

Noch ein paar andere Experimente sollen die Abhängigkeit der Kapillarspannung vom elektrischen Zustande des Quecksilbers zeigen. Bei diesen Versuchen wird das Potential des Quecksilbers über jenem Punkte liegen, bei dem die Kapillarkonstante ihren höchsten Wert hat (also zwischen *Pb* und *Pt* in der Skale von Fig. 123), es wird also die Regel gelten, dass die Kapillarspannung mit steigendem Potentiale abnimmt und mit sinkendem Potentiale steigt. Sie sehen hier (Demonstration) zwei sehr grosse flache Schalen aus sehr schwach gewölbtem Fensterglas, sogenanntem Blendglas; in der Mitte jeder dieser Schalen ruht ein grosser flacher Quecksilbertropfen von etwa 7 cm Durchmesser. Die beiden Tropfen kommunizieren mit einander, denn jede der beiden Glasschalen ist in der tiefsten Stelle durchbohrt und an die beiden Bohrungen sind von unten her die Enden eines weiten quecksilbergefüllten Schlauches angesetzt. Über die Tropfen ist Jodkaliumlösung geschichtet. Sich selbst überlassen nimmt das Quecksilber in beiden Schalen gleiches Potential und gleiche Kapillarspannung an.

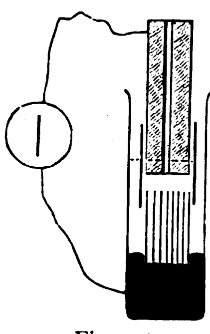
Wenn wir nun aber in die Lösung beiderseits eine Platinelektrode einführen, die mit dem positiven bezw. dem negativen Pole einer Batterie von zwei Akkumulatoren verbunden ist, so werden sich die beiden Tropfen in ungleicher Weise polarisieren. Der eine Tropfen, der dem positiven Batteriepole gegenübersteht, wird die Kathode, der andere die Anode eines Mittelleiters, der die Jodkalilösung in den beiden Schalen verbindet. Die elektrische Spannung des ersten Tropfens steigt, die des zweiten sinkt, und die Folge davon ist, dass der erste eine höhere, der zweite aber eine niedrigere Kapillarspannung annimmt. Es ist, als ob das Quecksilber des ersten Tropfens von einer dehnbaren Haut von grösserer Spannung umschlossen würde, als das des zweiten. Denn in der ersten Schale schrumpft es auf einen Tropfen von kaum 1 cm Durchmesser zusammen, während die Quecksilbermasse in der zweiten Schale entsprechend grösser wird. — Beim Vertauschen der Batteriepole kehrt sich das Verhältnis natürlich um: jetzt wächst der erste Tropfen und schrumpft dafür der zweite.

Es lassen sich auch mehrere Fälle realisieren, wo eine einheitliche Quecksilberoberfläche an verschiedenen Stellen verschiedene Polarisierung und darum auch verschiedene Kapillarspannung besitzt. Die Folge ist ein beständiger Strömungszustand in der Oberfläche, denn die Oberflächenpartien mit hoher Kapillarspannung sind dann in beständiger Schrumpfung begriffen, während die Quecksilberoberfläche an den Stellen niederer Kapillarspannung den Zugkräften der Umgebung nur geringen Widerstand entgegensetzt und infolgedessen unablässig gedehnt wird. Der Boden dieser flachen Glastasse (von 20 × 25 cm Grundfläche) ist mit Quecksilber bedeckt (Demonstration), und über das Quecksilber ist in der Höhe von ein paar Centimeter sehr verdünnte Jodkaliumlösung geschichtet; an den Schmalseiten der Tasse

sind Platindrähte horizontal hingeführt, die von der Lösung bespült werden.

Verbinde ich diese beiden Drähte mit den Polen einer Batterie von 8 Volt Spannung, so entsteht ein Strom, der zur Hauptsache durch die schlecht leitende Jodkaliumlösung, zum Teile aber auch durch das Quecksilber am Boden der Tasse geht. Das Quecksilber spielt also wieder die Rolle eines Mittelleiters. Wo der Strom in diesem Mittelleiter eintritt, sinkt das Potential und steigt die Kapillarspannung, während an der Austrittsstelle Steigen des Potentials und Sinken der Kapillarspannung erfolgt. Die Bewegung, die dadurch in der Quecksilberoberfläche entsteht, wird ersichtlich, wenn ich in der Nähe des negativen Batteriepoles, wo die Kapillarspannung niedrig ist, fort und fort Glasperlen auf die Quecksilberoberfläche werfe. Die Perlen wandern dem positiven Poldraht zu und sammeln sich unter ihm an. Beim Vertauschen der Batteriepole wandern die Perlen wieder in entgegengesetzter Richtung [1]).

Bisher haben wir gesehen, dass die elektrischen Kräfte an der Quecksilberoberfläche Dehnungen und Konzentrationen, also mechanische Effekte hervorbringen können, wir wollen nun umgekehrt versuchen, durch mechanische Dehnung und Kontraktion der Oberfläche elektrische Wirkungen hervorzubringen. Hier steht ein Glascylinder (Demonstration), der etwa 5 cm hoch mit Quecksilber gefüllt ist, darüber befindet sich gut leitende Schwefelsäure in etwa 7 cm hoher Schicht. Das Quecksilber im Cylinder ist durch einen isolierten Draht mit der einen Polklemme eines Galvanometers leitend verbunden. Von der anderen Polklemme dieses Instrumentes führt ein Draht zu einem sehr dickwandigen Kohlerohr (einem Stück dickster Dochtkohle, aus dem der Docht entfernt wurde). Über das untere Ende des Kohlestückes wurde ein kurzes Glasrohr geschoben, in dessen nach abwärts gerichteter Öffnung ein Bündel Glaskapillaren von 6 cm Länge steckt. Wenn das


Fig. 125.

Kohlestück mitsamt den daran befestigten Glaskapillaren ruhig im Glascylinder steckt, liegt eine galvanische Kombination Quecksilber | Schwefelsäure | Kohle vor, die sich sehr rasch polarisiert und darum im Galvanometer nur einen verschwindenden Strom unterhalten kann. Sowie ich aber das Kapillarenbündel ein wenig weiter aus dem Quecksilber herausziehe oder ein wenig tiefer in das Quecksilber hineintauche, entstehen Ströme. Im ersten Falle wird die Quecksilberoberfläche verkleinert, im zweiten wird sie vergrössert. Die Ströme, welche wir beobachtet haben, rühren von eigentümlichen Veränderungen im elektrischen Spannungszustande her, die jede Deformation der Quecksilberoberfläche begleiten. Wird die Quecksilberoberfläche vergrössert, also gedehnt, so sinkt, wie eine genauere Messung zeigen würde, ihre elektrische Spannung, und im Zusammenhange damit steigt die Kapillarspannung; das Quecksilber ist dann seinerseits wieder imstande, durch Kontraktion seiner Oberfläche grössere mechanische Arbeit zu leisten, als in seinem natürlichen Zustande. Zieht sich umgekehrt die Oberfläche des Quecksilbers zusammen, wobei sie mechanische Arbeit leistet, so steigt die elektrische Spannung und sinkt die Kapillarspannung. Das Quecksilber vermag jetzt bei weiterer Kontraktion nicht mehr so grosse Arbeit zu leisten, wie im natürlichen Zustande.

Der Umstand, dass mechanische (positive oder negative) Arbeit, die wir gegen die Oberflächenkräfte verrichten, Ströme hervorbringen kann und dass umgekehrt Ströme mechanische Arbeitsleistungen der Oberflächenkräfte herbeiführen können, erinnert sehr an bekannte Wechselwirkungen auf dem Gebiete der der Elektrodynamik, wodurch die Bewegung von Leitern Ströme und umgekehrt durch Erregung von Strömen Bewegungen von Leitern hervorgebracht werden können.

Lippmann, der zuerst einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen Kapillarkonstante und elektrischem Zustande erkannt hat, hat uns auch (1873) eine Theorie dieses Zusammenhanges gegeben. Nach Lippmann stellt uns eine Quecksilberoberfläche, die mit einem Elektrolyten bedeckt ist, eine vollkommene Maschine dar, mit der wir beliebig und ohne Verlust mechanische Arbeit in elektrische Energie und umgekehrt elektrische Energie in mechanische Arbeit umwandeln können. Dabei soll die Menge der durch die Oberfläche tretenden Ströme noch von einer besonderen Beziehung beherrscht

[1]) Zum vollkommenen Gelingen des Experimentes muss die Quecksilberoberfläche sehr rein sein, denn sonst sammelt sich aller Schmutz an den Stellen hoher Kapillarspannung an und verhindert die Perlen, bis nahe an die Elektrode zu kommen.



werden: Die Summe der im einen und anderen Sinne hindurchgehenden Ströme soll immer Null werden, wenn die Oberfläche, von einem beliebigen Zustand ausgehend, nach einer beliebigen Reihe von Veränderungen in diesen Zustand zurückkehrt.

In diesen Annahmen liegen alle theoretischen Resultate Lippmann's eingeschlossen — eine Anschauung über den Mechanismus der Vorgänge giebt die Theorie nicht.

Sechs Jahre später hat Helmholtz eine Hypothese aufgestellt, die uns allerdings eine solche anschauliche Vorstellung gewährt. Helmholtz sieht in den kapillarelektrischen Erscheinungen die Wirkung elektrostatischer Kräfte.

Erinnern wir uns, dass in der Oberfläche eines elektrisch geladenen Leiters stets mechanische Spannungen auftreten müssen, da die mit Elektricität geladenen Oberflächenteilchen sich gegenseitig abstossen. Allerdings werden diese Spannungen unmessbar klein sein, so lange die Ladung sehr schwach ist.

Wenn ich beispielsweise den positiven Pol eines Akkumulators mit der einen Platte des Plattenkondensators, den Sie hier vor sich sehen, und den negativen Pol mit der anderen Platte verbinde, so werden die Platten zwar entgegengesetzte Ladungen annehmen, zu nennenswerten mechanischen Spannungen in den Oberflächen kann es aber nicht kommen, da die Ladungen beim beträchtlichen Abstand der Platten zu geringfügig sind. Nun denken Sie sich aber die Platten mehr und mehr einander genähert, dann werden die Ladungen immer grösser werden und infolge dessen werden auch die Spannungen steigen und schliesslich, wenn der Abstand schon längst nicht mehr wahrnehmbar wäre, würde es wohl auch dazu kommen, dass die mechanischen Spannkräfte erheblich werden.

Einen solchen Kondensator mit verschwindend kleinem Plattenabstande bilden nun nach Helmholtz Quecksilber und Elektrolyt an ihrer gemeinsamen Berührungsfläche. Der kleinste Unterschied in der elektrischen Spannung von Quecksilber und Elektrolyt hat schon die Ansammlung so bedeutender Ladungen zu beiden Seiten der Grenzfläche zur Folge, dass dehnende Kräfte auftreten, welche den eigentlichen Kapillarkräften merklich entgegenwirken.

Nur wenn Quecksilber und Lösung genau gleiches Potential haben, wird die Kapillarspannung voll zur Geltung kommen, in jedem anderen Falle wird sie kleiner ausfallen und zwar wird die Verminderung mit dem Potentialunterschiede sehr rasch zunehmen.

Aus der Art dieser Zunahme kann man sogar, wie dies Lippmann gethan hat, nach den Formeln der Elektrostatik den Abstand der Ladungen zu beiden Seiten der Berührungsfläche — wenn Sie so wollen — den Abstand der Quecksilbermoleküle von den Flüssigkeitsmolekülen berechnen. Dies ist eine interessante Folgerung, die man vom Helmholtz'schen Standpunkte aus ziehen kann.

Von noch grösserer Bedeutung ist aber das Resultat der Theorie geworden, dass Quecksilber und Elektrolyt dann gleiches Potential haben, wenn die Kapillarkonstante des benetzten Quecksilbers ihren maximalen Wert erreicht. Wenn wir also das Quecksilber über das Potential des Bleis hinaus und doch nicht bis zum Potential des Eisens polarisieren, dann soll sein Potential gleich dem der Lösung sein.

Dies Resultat war überraschend und ging gegen altgewohnte Vorstellungen; wir pflegten anzunehmen, dass jene Metalle, die in Lösungen nicht angegriffen werden (also die Edelmetalle) auch dieselbe elektrische Spannung haben müssten, wie die Lösungen, in die man sie taucht; und nun behauptete die neue Theorie, dass das leicht angreifbare Eisen und Blei ungefähr das Potential der Flüssigkeit hätten und dass Quecksilber und in noch höherem Masse die Edelmetalle stark positive Körper seien, deren natürliches Potential oft um mehr als ein Volt über dem Potential der Lösung liegt. Im chemischen Verhalten schien dieser Potentialunterschied nicht begründet. Die Annahme eines spezifischen Vermögens, zufolge dessen die Metalle über die Affinitätskräfte hinaus den Lösungen positive Elektricität entziehen, schien unausweichlich. Die alte Volta'sche Theorie, nach welcher die elektrischen Vorgänge im galvanischen Element durch die spezifischen Anziehungen der einzelnen Metalle zur Elektricität entstanden, schien wieder aufzuleben — diesmal allerdings versöhnt mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie. Und ähnlich heftig wie zu Volta's Zeiten wurde alsbald der Streit um die Gültigkeit der Theorie.

Unter denen, welche sich von Anfang an auf die Seite der neuen Theorie stellen und ihre Konsequenzen vertraten, steht in erster Reihe Ostwald. Seinen Untersuchungen und denen von Paschen, teilweise auch von Jeny, verdanken wir in erster



Linie eine detailliertere Kenntnis der kapillarelektrischen Erscheinungen.

Inzwischen sind alle unsere Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyte und über das Wesen der elektrochemischen Vorgänge ausgereift und haben auch für diesen Streit neue Gesichtspunkte geliefert.

Dass beim Durchgang von Strömen durch Salzlösungen oder durch Säuren das gelöste Metall bezw. der Wasserstoff der Säure die Träger der positiven Elektricität sind, hat schon Faraday erkannt. Wenn bei einer Elektrolyse Metall oder Wasserstoff an einer Elektrode abgeschieden wird, so führt das Metall bezw. der Wasserstoff positive Elektricität aus der Lösung an die betreffende Elektrode über, und umgekehrt, wenn Metall oder Wasserstoff in Lösung gehen, um wieder Salze oder Säuren zu bilden, wandert gleichzeitig eine entsprechende Menge positiver Elektricität vom Metall in die Lösung. Beim Durchgang der positiven Elektricität durch die Lösung wandert eine entsprechende Menge des in der Salzlösung enthaltenen Metalles bezw. des in der Säure enthaltenen Wasserstoffes mit.

Man pflegt die Atome der Metalle oder des Wasserstoffs, wenn sie sich in einem Zustande befinden, in dem sie positive Elektricität durch die Lösung hindurchzutragen vermögen, als positive Ionen zu bezeichnen und spricht von Kalium-, Zink-, Wasserstoffionen etc. Nach Arrhenius üben Ionen ein und derselben Gattung — beispielsweise Kaliumionen — auf einander osmotische Druckkräfte aus und zwar nach denselben Gesetzen, nach denen beispielsweise die Moleküle des gelösten Rohrzuckers in einer Zuckerlösung auf einander osmotische Druckkräfte ausüben. Der osmotische Druck der Kaliumionen ist also ihrer Zahl proportional, ein Gleiches gilt für die Wasserstoffionen etc. Wenn ein Strom metallische Ionen, beispielsweise Kupferionen, aus einer Lösung herausführt und an der Elektrode als Metall zur Abscheidung bringt, wird er dabei von dem osmotischen Druck der Kupferionen unterstützt, denn dieser Druck sucht die Ionen aus der Lösung herauszutreiben. Umgekehrt muss der Strom Arbeit gegen den osmotischen Druck der Kupferionen leisten, wenn er von einer Kupferelektrode Kupfer in die Lösung überführt.

Diesem osmotischen Druck der Ionen in der Lösung steht nun nach Nernst ein anderer Druck auf Seiten der Metallelektrode gegenüber, mit dem das Metall in die Lösung zu treten und Ionen zu bilden sucht. Wenn ein Metall in die Lösung seines Salzes getaucht wird, so ist der Unterschied zwischen der Lösungstension und dem Partialdruck der bereits in der Lösung vorhandenen Ionen dafür bestimmend, ob Metall von der Elektrode in Lösung geht, oder ob die vorhandenen Ionen aus der Lösung auf die Elektrode übergehen.

Überwiegt die Lösungstension des Metalles, so geht Metall in Lösung und lädt die Flüssigkeit positiv, während die Elektrode negatives Vorzeichen annimmt. Der Lösungsprozess wird so lange fortschreiten, bis die elektrischen Ladungen einen weiteren Übergang verhindern. Überwiegt umgekehrt der Druck der in der Lösung vorhandenen Ionen, so scheidet sich das Metall auf der Elektrode aus. Die Elektrode lädt sich dann positiv und das Metall negativ und dies geht wieder so lange fort, bis die entstehenden Ladungen dem Vorgange Einhalt thun. Nur wenn sich Lösungstension und Ionendruck das Gleichgewicht halten, erfolgt beim Eintauchen der Elektrode in die Lösung weder Metallabscheidung noch Lösung und bleiben Flüssigkeit und Elektrode ungeladen.

Eine derartige Gleichheit der Drucke ist für Nernst das Kriterium der Potentialgleichheit zwischen Lösung und Metall; eine solche Gleichheit soll vorhanden sein, wenn sich das Quecksilber im Maximum der Kapillarkonstante befindet.

Nernst acceptiert also die Helmholtz'sche Theorie, aber sie erscheint von jetzt ab in einem neuen Lichte. Es ist eine anschauliche Erklärung geboten, wieso die Edelmetalle und das Quecksilber viel positiver sein sollen als die Lösungen, die sie benetzen. Die Lösungstensionen dieser Metalle sollen nämlich Millionen und Billionen mal kleiner sein als die osmotischen Drucke ihrer Ionen in den verdünntesten Lösungen, die wir von diesen Metallen herstellen können. Taucht man nun das Edelmetall in eine solche Lösung, so wird es nach dem Gesagten augenblicklich eine positive Ladung annehmen.

Thatsächlich sind von Palmär im Institute von Professor Nernst Versuche ausgeführt worden, die zeigen, dass die Lösungstension des Quecksilbers vielmals geringer sein müsse, als man vorhin annehmen mochte.

Ich möchte noch an der Hand von ein paar einfachen Versuchen erläutern, wie sich die kapillarelektrischen Erscheinungen im Lichte der neuen



Anschauung ausnehmen[1]). Wir bedienen uns derselben Anordnung, die früher dazu diente, die Abhängigkeit der Kapillarkonstante vom elektrischen Zustande zu studieren. Die Zuleitungen, die früher zum Quecksilber führten, sind aber jetzt unterbrochen und das Quecksilber hat sein natürliches Potential angenommen. Die Nachwirkungen früherer Polarisierungen sind verschwunden; sein Potential ist jetzt höher als das des Maximums der Kapillarkonstante und seine Kapillarkonstante, wie wir an der Stellung der Wage sehen, natürlich geringer.

Nach Nernst befindet sich jetzt eine sehr verdünnte Quecksilberlösung an der Quecksilberoberfläche, deren Druck die Lösungstension bedeutend überwiegt, so dass Quecksilberionen sich auf der Elektrode als Metall niedergeschlagen und sie positiv geladen haben. Ein geringer Quecksilbergehalt der Lösung ist vollkommen begreiflich, da unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes spurenweise Lösung des Quecksilbers stattfindet.

Wir wollen einen Tropfen einer Quecksilberlösung $[Hg(NO_3)_2]$ zusetzen; hiemit wird der osmotische Druck der Quecksilberionen vielmals vergrössert, das Quecksilber lädt sich darum noch positiver und die Kapillarkonstante wird ausserordentlich klein.

Wir können nun so viel Quecksilberionen aus der Lösung entfernen, dass der Druck der zurückbleibenden Ionen ungefähr gleich der Lösungstension wird, dass wir also jenes Quecksilberpotential erhalten, das dem Maximum der Kapillarkonstante entspricht. Ich setze einen Tropfen Cyankaliumlösung zur Natriumsulfatlösung zu. Die Quecksilbersalze bilden mit Cyankalium Doppelsalze, in deren Lösung das Quecksilber nicht in nachweisbarem Grade als Träger positiver Elektricität fungiert, also nicht in merklichem Masse Quecksilberionen bildet. — Wie Sie sehen, ist die Kapillarspannung auch wirklich auf den Zusatz hin wieder eine sehr grosse geworden.

Immerhin enthält, wie gesagt, auch das Cyankaliumdoppelsalz des Quecksilbers nach Nernst's Theorie noch eine gewisse Zahl von Quecksilberionen. Es giebt ein anderes Doppelsalz, in welchem dieselbe Theorie eine noch geringere Anzahl solcher Ionen voraussetzt. Es ist dies das Doppelsalz, das sich bei Zusatz eines Schwefelalkali bildet. Potentential und Kapillarkonstante des Quecksilbers sinken auf einen derartigen Zusatz hin sehr bedeutend, das Potential des Maximums der Kapillarkonstante wird weit überschritten. Nach Nernst ist nun der osmotische Druck der Quecksilberionen ungleich kleiner als die Lösungstension in Quecksilber; somit wird der Elektrolyt durch das in Lösunggehen von metallischem Quecksilber stark positiv, das Quecksilber stark negativ, und es ergiebt sich jene bedeutende Verminderung der Kapillarkonstante, die Sie vorhin wahrgenommen haben.

Die kapillarelektrischen Erscheinungen werden voraussichtlich auch in nächster Zukunft eifrig studiert werden. Grosse Schwierigkeiten[1]) stehen noch im Wege, und niemand kann mit Sicherheit behaupten, dass die Theorie sie alle überwinden werde. Doch nicht nach dem schliesslichen Siege allein bemisst sich der Wert einer Theorie. Jeder glückliche Gedanke, der zu tieferer Forschung veranlasst und Ideen zu neuen Methoden und neuen Experimenten an die Hand giebt, ist ein Verdienst um die Wissenschaft. Wer immer heutzutage — sei es ein Freund, sei es ein Gegner der Doppelschichten — diesem Kapitel der Elektrochemie näher tritt, steht im Banne dieser Theorie; der Wunsch, zur Theorie Stellung zu nehmen, hat alle Untersuchungen über kapillarelektrische Erscheinungen in den letzten Jahren geleitet. Die Helmholtz'sche Hypothese ist fruchtbar geworden für die ganze elektrochemische Wissenschaft.

[1]) Es dienten bei der nachfolgenden Demonstration teilweise dieselben Lösungen als Beispiele, die auch Nernst (diese Zeitschrift S. 30, 1897/98) bei seinem Vortrage in der diesjährigen Versammlung der elektrochemischen Gesellschaft zur Erläuterung der Theorie gewählt hat.

[1]) Eine Zusammenstellung teils eigener, teils fremder Beobachtungen, die dermalen noch keine Erklärung gefunden haben, findet sich in meiner Abhandlung Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 677 (1895).



LEITFÄHIGKEIT VON LÖSUNGEN EINIGER SALZE IN PYRIDIN.

Von Dr. *St. v. Laszczynski* und *St. v. Gorski.*



ie vorletzte Nummer der Zeitschrift für Elektrochemie brachte ein ausführliches Referat über eine Arbeit des Herrn Carrara, betreffend Leitfähigkeit von Salzlösungen in Aceton. Nach diesem Berichte „verwahrt sich Herr Carrara dagegen, dass inzwischen andere Forscher gleiche Untersuchungen angestellt haben, z. B. St. v. Laszczynski, und ihn obendrein noch nicht einmal erwähnt haben, obgleich er der erste war, der Untersuchungen in Alkohol etc. unternommen hat.“ Leider ist mir das Original der Arbeit des Herrn Carrara unzugänglich gewesen; ich muss mich daher in meiner Berichtigung an den deutschen Auszug halten. Ich beschränke mich darauf, folgende Thatsachen festzustellen: Die erste Arbeit von Hrn. Carrara über diesen Gegenstand betraf die Leitfähigkeit von Triäthylsulfinjodid in mehreren organischen Lösungsmitteln, darunter Methylalkohol und Aceton. Sie erschien in der Gazz. Chim. Ital. 1894, während Völlmer seine Bestimmungen in äthylalkoholischen Lösungen 1892, Anton Schlamp in propylalkoholischen 1893 veröffentlicht hatten. Somit ist es ein Irrtum, wenn Hr. Carrara sich als den ersten betrachtet, welcher auf diesem Gebiete gearbeitet hat. Ferner: 1894 erschien wieder von Völlmer eine Abhandlung über methylalkoholische Lösungen, 1895 in dieser Zeitschrift die inkriminierte Arbeit von mir über Lösungen in Aceton, wobei mir allerdings — da ich meine Versuche nur mit anorganischen Salzen anstellte — der Aufsatz des Hrn. Carrara über Triäthylsulfinjodid entgangen war. Nun aber wiederholte Hr. Carrara 1896 die Messungen von Völlmer in Methylalkohol und 1897 einige meiner Bestimmungen in Aceton. — Soviel zur Berichtigung. — Im übrigen will ich gern anerkennen, dass Hr. Carrara aus seinen Versuchen viel präzisere und weitergehende Folgerungen gezogen hat, als ich es damals gethan, besonders bedeutet der von ihm aufgestellte und klar definierte Begriff der „Ionisationskraft“ einen grossen Fortschritt in der Erforschung des Wesens der Dissociation. Sonst aber sehe ich keinen Grund, weshalb ich wegen der angeblichen Vorrechte des Hrn. Carrara mit der Veröffentlichung vorstehender Messungen, die ich gemeinsam mit Hrn. v. Gorski ausgeführt habe, zurückhalten sollte.

Das angewandte Pyridin war von Kahlbaum in Berlin bezogen, und wurde noch einmal destilliert, wobei nur die bei 115°—118° übergehende Fraktion aufgefangen wurde. Im Messgefässe zeigte es einen Widerstand, der nicht mehr gemessen werden konnte, und grösser als 100000 Ohm war. Seine Leitfähigkeit wurde in der Folge vernachlässigt. — Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei der Messung der Leitfähigkeiten in Aceton (diese Zeitschr. 1895/96, Heft 4), weshalb ich sie nicht näher beschreibe. Der Widerstand einer $^1/_{50}$ normalen Chlorkaliumlösung im Messgefäss betrug = 44,2 Ohm, mithin seine Kapazität 99,18. Dieselbe veränderte sich während der Dauer der Versuche nicht. — Alle Messungen sind bei 18° ausgeführt.

V = Verdünnung in Litern.
r = gemessener Widerstand in Ohm.
μ = molekulare Leitfähigkeit.

KJ.
0,0930 g *KJ* in 100 ccm Pyridin.
$V = 178{,}49$.

V	r	μ	d_μ
178,49	803	22,04	
			4,12
356,98	1353	26,16	
			4,52
713,9	2308	30,68	
			3,79
1427,8	4107	34,47	
			3,58
2855,6	7443	38,05	
∾		[42,76]	

Na J.
0,0584 g *NaJ* in 100 ccm Pyridin.
$V = 256{,}05$.

V	r	μ	d_μ
256,05	864,5	29,37	
			5,15
512,1	1471	34,52	
			4,89
1024,2	2577	39,41	
			2,82
2048,4	4810	42,23	
∾		[44,32]	

NH_4 J.
0,1829 g NH_4J in 100 ccm Pyridin.
$V = 79{,}02$.

V	r	μ	d_μ
79,02	468	16,74	
			4,08
158,04	752,5	20,82	
			4,85
316,08	1221	25,67	
			5,33
632,16	2022	31,00	
			5,88
1264,32	3400	36,88	
			4,16
2528,64	6110	41,04	
∾		[45,86]	

Li Cl.

0,1549 g *Li Cl* in 102,8 ccm Pyridin.

$V = 32$.

V	r	μ	d_μ
32	2265	1,4	0,44
64	3449	1,84	0,72
128	4950	2,56	1,24
256	6660	3,80	

KCNS.

0,1081 g *KCNS* in 100 ccm Pyridin.

$V = 89,7$.

V	r	μ	d_μ
89,7	600	14,8	3,6
179,4	967	18,4	4,3
358,8	1566	22,7	4,99
717,6	2570	27,69	5,21
1435,2	4321	32,9	5,14
2870,4	7483	38,04	

Na CNS.

0,1256 g *NaCNS* in 50 ccm Pyridin.

$V = 32,24$.

V	r	μ	d_μ
32,24	400,5	7,98	2,22
64,48	626,5	10,2	2,59
128,96	1000	12,79	3,25
257,92	1594	16,04	4,52
515,84	2488	20,56	

NH_4 CNS.

0,2338 g *NH_4 CNS* in 50 ccm Pyridin.

$V = 16,25$.

V	r	μ	d_μ
16,25	145,5	11,07	1,42
32,50	258	12,49	2,26
65,0	437	14,75	3,35
130	712	18,10	4,24
260	1153	22,34	4,80
520	1900	27,14	4,30
1040	3280	31,44	3,83
2080	5848	35,27	
∾		[40,22]	

Von den verwendeten Salzen war das Kaliumjodid am schwersten löslich; leichter schon Natrium- und Ammoniumjodid. Dasselbe war der Fall mit den Rhodansalzen; besonders NH_4 *CNS* löst sich in bedeutender Menge in Pyridin.

Was nun die erhaltenen Zahlenreihen für die molekularen Leitfähigkeiten anbetrifft, so zeigt sich in vier Fällen eine genügende Konvergenz, um daraus durch Extrapolation die Grenzwerte berechnen zu können. Dieselben liegen zwischen 40 und 46; sie sind also eben so gross, wie in der äthylalkoholischen Lösung.

Das Lithiumchlorid zeigt fast keine Dissociation. Dasselbe ist in Aceton der Fall und schreibt dies Carrara möglicherweise der Existenz einer Verbindung $LiCl + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ zu. Eine solche Verbindung, wo der Aceton die Rolle des Krystallwassers spielt, existiert thatsächlich und ist von mir (1894, Inaug.-Diss.) isoliert worden.

Auch mit Pyridin verbindet sich das Lithiumchlorid unter starker Wärmeentwicklung zu einer krystallisierten Verbindung $LiCl + 2\ C_5H_5N$. Diese Eigenschaften des Chlorlithiums machen es jedenfalls wenig geeignet, um daran Schlüsse über die Dissociationstheorie zu knüpfen; höchst wahrscheinlich ist dies auch der Fall bei einer Arbeit von Lanncelot N. Andrews und C. Ende (Ztschr. f. phys. Chem. 1895), welche die physikalischen Eigenschaften einer Lösung von Chlorlithium in Amylalkohol studiert haben. Auch dort wurde eine ausserordentlich geringe Dissociation beobachtet.

Es wurde von Carrara bei Gelegenheit der Untersuchung von Acetonlösungen darauf hingewiesen, dass die Zunahmen der Leitfähigkeit bei aufeinanderfolgenden Verdünnungen in Aceton viel grösser sind als in Wasser. Bei näherer Betrachtung der Zunahmen in Pyridinlösungen zeigt sich eine weitere Eigentümlichkeit. Dieselben steigen nämlich, wenn man von konzentrierten Lösungen ausgeht, erst langsam, dann immer schneller, bis ein Maximum erreicht ist; erst von diesem Punkte ab werden sie wieder kleiner und gestatten die Berechnung des Grenzwertes. Es giebt also eine ganz bestimmte Konzentration, bei welcher einer Verdünnung die grösste relative Zunahme der Leitfähigkeit entspricht; in diesem Punkte hat also die Ionisationskraft des Lösungsmittels ihr Maximum.

Dieselbe Erscheinung sehen wir mit gleicher Deutlichkeit bei Aceton und N. Propylalkohol. Durch Association der Moleküle lässt sie sich nicht erklären, da ja der Zerfall der zusammengesetzten Moleküle zu einfachen auf die Leitfähigkeit keinen Einfluss hat, so lange nicht aus den Molekülen freie Ionen gebildet werden; auch haben Siedeversuche von Schlamp nur in einem Falle eine Association erwiesen. Für die bis jetzt untersuchten Lösungsmittel finden wir als Maxima der Ionisationskraft:

Pyridin.

Salz	Verdünnung	Dissociationsgrad
KJ	714	0,720
NaJ	512	0,780
NH_4J . . .	1264	0,800
NH_4CNS . .	520	0,675

N-Propylalkohol (Schlamp.).

Salz	Verdünnung	Dissociationsgrad
NaJ	166	0,640
LiCl	114	0,630
Lithiumsalicylat.	666	0,806
$CaCl_2$ . . .	4160	0,750

Aceton.

Salz	Verdünnung	Dissociationsgrad
KJ.	578	0,900

Auch die Lösung von Chlorkalium in Ameisensäure zeigt nach H. Zanninovich-Tessarin ein solches Maximum bei $V = 256$. Bei Wasser scheint das Maximum der Ionisationskraft bei den grössten Konzentrationen zu liegen, da bei Verdünnung in der Regel eine Abnahme der Ionisationskraft beobachtet wird.

Indessen finden sich auch unter den wässerigen Lösungen einige Fälle, in welchen man diese Erscheinung wahrnehmen kann. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure haben nach Messungen von Ostwald ein Maximum bei $V = 32$, Chlorkalium nach Krannhals bei $V = 16$, und endlich Kadmium-Jodid, Chlorid, Bromid und Sulfat nach Grotrian u. Wershofen bei $V = 40$. Man muss bedenken, dass diese Erscheinung nur dann beobachtet werden kann, wenn die Verdünnungen in geometrischer Reihe aufeinander folgen. Möglicherweise könnte man bei Wasser durch Einhaltung dieser Bedingung und Messung sehr grosser Konzentrationen die Zahl dieser Fälle beträchtlich vermehren.

Methylalkohol zeigt oberhalb $V = 16$ nur Abnahme der Ionisationskraft; über Äthylalkohol fehlen nähere Angaben, da die Völlmer'schen Verdünnungen unregelmässig gewählt sind.

Die relativen Ionisationskräfte der Lösungsmittel lassen sich nicht direkt unter einander vergleichen, da sich ihr Verhältnis mit der Verdünnung ändert. Nun wirkt aber offenbar dasjenige Lösungsmittel am stärksten dissociierend, bei welchem die Ionisationskraft schon bei hoher Konzentration ihr Maximum erreicht. Somit wäre uns ein Mittel an die Hand gegeben, die Ionisationskräfte der verschiedenen Lösungsmittel zu vergleichen.

Elektrolyse der Lösungen. Da das Pyridin ein sauerstofffreies Lösungsmittel ist, so war es interessant, das Verhalten der Alkalimetalle und anderer, sonst wasserzersetzender Kationen zu untersuchen. Es wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt — leider sind die Resultate bis auf Lithiumchlorid als negativ zu bezeichnen. — Die Anordnung war dabei wie folgt: Eine Flasche mit abgesprengtem Boden wurde umgekehrt befestigt und der Hals mit einem Kautschukstopfen verschlossen. Durch den Kautschukstopfen war die Kathode — ein 1 mm dicker Platindraht — eingeführt; er tauchte ca. 2 cm tief in die Flüssigkeit. Die Kathode befand sich noch im Halse der Flasche. Darüber wurde nun eine Thonzelle gestellt; am Boden derselben befand sich ein Platinblech von 5 qcm Oberfläche, welches die Anode bildete. Es wurde nun die Lösung sowohl in den Flaschenhals wie in die Thonzelle hineingegossen.

Zuerst wurde ein Vorversuch mit Natrium gemacht. Metallisches Natrium wurde in einem Probierglas mit Pyridin gekocht; anfangs entwickelten sich einige Gasblasen, und das Natrium überzog sich mit einer gelblichen Kruste; dann jedoch schmolz es und die flüssige Metallkugel zeigte eine glänzende Oberfläche ohne weitere Veränderung.

Chlorlithium. Konzentrierte Lösung: $E = 100$ V. $J = 0 \cdot 1$ Amp.

Die Kathode bedeckte sich bald mit einer schwärzlichen Kruste von metallischem Lithium, welche ganz regelmässig weiter wuchs, wobei sich nur wenige Gasblasen entwickelten. Abgeschabt und ins Wasser geworfen zersetzte sie mit Heftigkeit dasselbe. Es wurde so eine Menge von ca. $0 \cdot 05$ gr Lithium dargestellt, wie durch Titrieren des gebildeten *LiOH* ermittelt wurde.

Rhodankalium. Lösung konzentriert (ca. 5 %ige) $E = 25$ V. $J = 0 \cdot 3$ Amp. Die Kathode bedeckt sich mit einer gelblich grauen Kruste, die manchmal Flittern von metallischem Kalium enthält und in Wasser getaucht aufblitzt; es scheint jedoch, dass das metallische Kalium zersetzend auf die Lösung des Rhodansalzes einwirkt; in der Kruste ist Schwefelkalium enthalten. Die Lösung erwärmt sich übrigens stark infolge des hohen Widerstandes und scheidet das in der Wärme weniger lösliche Kaliumsalz ab, das sich an der Kathode festsetzt und fortwährend zu Stromunterbrechungen Anlass giebt.

Rhodanammonium. Das Salz löst sich reichlich in Pyridin; bei der Elektrolyse jedoch treten

noch mehr Störungen ein. Stromverhältnisse wie bei Rhodankalium. Es wurde versucht Ammoniumamalgam darzustellen; das Quecksilber, welches die Kathode bildete, blähte sich auch in der That auf, entwickelte aber fortwährend Gas — vielleicht in Folge der Erwärmung der Lösung durch den Strom. In Wasser geworfen entwickelte es Gasblasen; ob Ammoniak dabei war, konnte nicht festgestellt werden, da ja Pyridin auch eine starke Base ist. Ausserdem schieden sich im Kathodenraume dicke, braune Flocken ab, so dass die Flüssigkeit fast gerann. In der Thonzelle um die Anode war die Flüssigkeit undurchsichtig braun gefärbt.

Magnesiumchlorid. Das Salz wurde entwässert und in Pyridin gelöst; es leitet jedoch nicht, wenigstens konnte bei 100 V. Spannung kein Strom gemessen werden. Dasselbe war der Fall bei Ceriumchlorür (welches sich reichlich in Pyridin löst), ferner Calciumchlorür und Kobaltchlorür. Das letzte Salz löst sich in Pyridin mit prächtig blauer Farbe. Auch Silberjodid löst sich in Pyridin, wenig in der Kälte, leicht in der Hitze (bis 8 %); diese Lösung leitete ebenfalls nicht. Der Widerstand der Jodsilberlösung wurde im Messgefäss bei $V = 425$ grösser als 50000 Ohm gefunden. Schliesslich wurde noch versucht, die Metalle aus ihren Lösungen mittels Natrium auszufällen, so wie Kupfer durch Zink. Es fiel aber kein Metall aus, sondern das Natrium verwandelte sich nach einigen Tagen beim Stehen in einen weissen, schleimigen, unlöslichen Absatz; vielleicht zersetzte es das Pyridin durch Kontaktwirkung der Metallchlorüre? Solches wurde bei $MgCl_2$, $CeCl_2$ u. $CoCl_2$ beobachtet. Nur die Lösung von Jodsilber schied ein schwarzes metallisches Pulver ab.

Diese Versuche wurden zum Teil im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Prof. v. Knorre an der Technischen Hochschule in Charlottenburg, zum Teil im Laboratorium der elektrochemischen Abteilung des Wiener Hauses von Siemens & Halske, welches unter Leitung des Herrn Victor Engelhardt steht, ausgeführt. Beiden genannten Herren, durch deren Liebenswürdigkeit und freundliches Entgegenkommen vorstehende Arbeit ermöglicht wurde, sprechen die Verfasser aufrichtigen und tiefgefühlten Dank aus.

Wien-Charlottenburg, Oktober 1897.



REPERTORIUM.

AKKUMULATOREN.

Akkumulatorelektroden mit poröser Metallfüllung wird nach Pollak (D. R. P. Nr. 94004 vom 8. Mai 1896) die Giessform mit einem sehr feinkörnigen oder pulverförmigen Körper, welcher die Schmelztemperatur des betreffenden Metalles aushalten kann, gefüllt und gut vorgewärmt, worauf das geschmolzene Metall vorsichtig eingegossen wird und unter einem passenden, gewöhnlich recht grossen Druck bis zum Erstarren verbleibt. Nach dem Herausnehmen des Gussstückes aus der Form kann der feinkörnige Körper abgelöst und ausgewaschen werden. Das Gelingen des porösen Gusses ist hier von einer genügenden Durchwärmung der Form und des Pulvers, sowie von der Anwendung eines ausreichenden Druckes abhängig, da sonst die geschmolzenen Metallteilchen, welche an ihrer Oberfläche meistens einen sehr starken Zusammenhang haben, nicht in die äusserst kleinen Zwischenräume des Pulvers hineindringen würden.

Von besonderer Bedeutung ist die Herstellung von Gusskörpern, welche aus einem massiven Kerne beliebiger Gestalt und einem mit demselben innigst verschmolzenen porösen Teile bestehen. Nach dem vorliegenden Verfahren wird der massive Kern aus Metall in die Form hineingestellt, welche dann mit dem feinkörnigen Körper gefüllt wird. Die Form wird nun so lange vorgewärmt, bis der massive Kern entweder zu schmelzen beginnt oder sich nahe daran befindet, worauf das heiss geschmolzene Metall vorsichtig eingefüllt werden kann und unter starkem Druck, welcher durch einen Gusskopf oder auf eine andere Weise erzeugt werden kann, bis zum Erstarren belassen wird. Der Vorgang in der Giessform ist nun je nach dem Grade der Vorwärmung des pulverförmigen Körpers und massiven Metallkernes entweder ein derartiger, dass zur Zeit des Einfüllens des geschmolzenen Metalles der massive Kern bereits selbst geschmolzen ist und unter dem Druck des nachgefüllten Metalles in die Poren

des Pulvers hineindringt, während das frische Metall dasjenige des Kernes ersetzt und dessen Form unverändert erhält, oder dass das frische Metall in die Poren sofort eindringt und durch seine hohe Temperatur auch den massiven Metallkern vollständig oder nur an der Oberfläche zum Schmelzen bringt und auf diesem Wege mit dem porösen Teile verbindet. Sollte als Kern nicht dasselbe Metall wie zum Einfüllen Verwendung finden, so werden sich der Kern und der poröse Teil nur verlöten. Nach dem Herausnehmen, des Gussstückes aus der Form kann der pulverförmige Körper, welcher z. B. aus fein zerstossenem getrocknetem Kochsalz oder einem anderen Körper bestehen kann, durch Auflösen und Auslaugen entfernt werden.

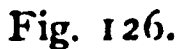


Fig. 126.

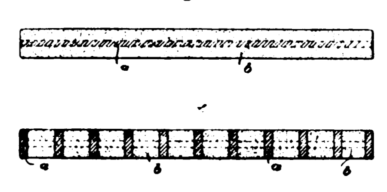


Fig. 127.

Eine weitere Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass man unter gewissen Verhältnissen

Fig. 128.

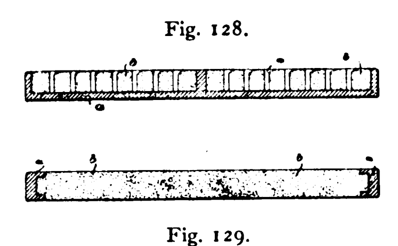


Fig. 129.

statt eines massiven Metallkernes, welcher in die Form hineingestellt werden soll, durch ein vor dem Guss vorsichtig zu entfernendes Kernmodell in der Form einen freien Raum von der erforderlichen Gestalt lassen kann, worauf das weitere Verfahren, wie bereits beschrieben, angewendet werden kann. Auf diesem Wege kann man Körper beliebiger Gestalt, aus einem äusserst feinen porösen und einem damit in vollkommenster Weise verbundenen massiven Teile bestehend, durch einmaligen Guss erzeugen.

Eine besondere Anwendung dieses Verfahrens bildet die Herstellung von Platten für elektrische Sammler, von denen einige gebräuchliche Ausführungsformen in der beiliegenden Zeichnung dargestellt sind, wo *a* den Kern und *b* den porösen Teil bei dem Querschnitt bezeichnen. Nach Fig. 126 besteht der Kern aus einer massiven Schicht gleicher Stärke, welche auf beiden Seiten mit einer porösen Schicht umgeben ist. Nach Fig. 127 hat der Kern die Gestalt eines Gitters, welches in verschiedenen Ausführungen gedacht werden kann. Nach Fig. 128 bildet der Kern eine mit Rippen und zahlreichen Zacken versehene Platte, und in Fig. 129 ist der poröse Teil nur mit einem massiven Rahmen umgeben. Alle diese Gestalten lassen sich nach dem hier angegebenen Verfahren leicht durch einmaliges Giessen herstellen. Von weiteren Anwendungen des Verfahrens möge noch die Herstellung poröser Gefässe und Scheidewände aller Art erwähnt werden.

Zum **Laden von Akkumulatoren mit Wechselstrom** teilt Behrend (D. R. P. Nr. 94671 vom 8. November 1896) dieselben in zwei Batterien *A* und *B*.

Beide Gruppen werden bei *a*, wo sie an einander stossen, gemeinschaftlich mit dem einen Pol der Wechselstrommaschine *C* verbunden. Mit ihrem äusseren Ende *b* wird jede mit einem Kontakt *c* und c^1 verbunden. Jedem dieser beiden Kontakte gegenüber liegt eine Kontaktfeder *d* und d^1, die beide mit dem anderen Pol der Dynamomaschine verbunden sind. Jede derselben hat einen Anker *e* und e^1, welchem ein im Nebenschluss der Maschine liegender Elektromagnet *f* und f^1 gegenübersteht. Eine Abreissfeder *g* und g^1 sucht den Anker *e* und e^1 von seinem Elektromagneten zu entfernen und die Kontaktfeder *d* und d^1 mit dem entsprechenden Kontakt *c* und c^1 in Berührung zu halten.

Da die Elektiomagnete polarisiert sind, so wirkt stets nur jeder zweite Impuls auf je einen der Elektromagnetanker.

Der Vorgang beim Laden der Akkumulatoren ist folgender:

Wird die Dynamomaschine angetrieben, so wird bei dem ersten Impuls der eine Elektromagnet *f* erregt, er zieht die ihm gegenüberliegende Armatur *e* an und entfernt die entsprechende Kontaktfeder *d* von dem Kontakt *C*. Der Strom geht dann durch den anderen Kontakt c^1 und durchläuft in der Richtung der voll gezeichneten Pfeile die eine Gruppe *B* der Akkumulatorenbatterie. Beim nächsten Impuls wird der andere Elektromagnet c^1 erregt und unterbricht dadurch den zu

ihm gehörenden Teil der Leitung. Der Strom geht dann durch den anderen Teil der Leitung und durchläuft die zweite Gruppe *A* in der Richtung der punktiert gezeichneten Pfeile. Auf diese Weise gehen unter Beibehaltung des Wechselstromes in der von der Mitte der Gruppen nach der Maschine führenden Leitung nur gleichgerichtete Ströme durch die Akkumulatoren.

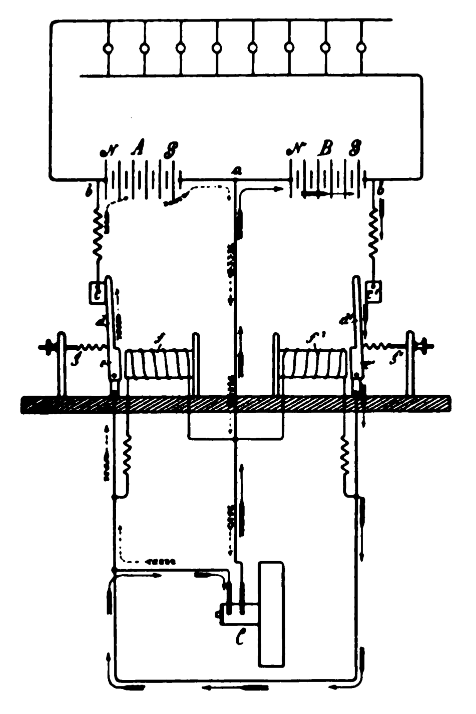


Fig. 130.

Selbstredend lässt sich diese Vorrichtung auch zum Betriebe von elektrolytischen Bädern mit Wechselstrom verwenden.

Die beschriebene Vorrichtung unterscheidet sich von anderen, denselben Zweck verfolgenden, namentlich den durch die amerikanischen Patentschriften Nr. 429 109 und 518 359 bekannten im Wesentlichen dadurch, dass sie nicht wie bei der Anordnung nach Patent Nr. 518 359 die Gegenwirkung eines elektrolytischen Elementes für die Gleichrichtung verwendet und auch nicht wie bei dem Patent Nr. 429 109 vier von der Maschine kommender Leitungsdrähte bedarf, vielmehr in beliebiger Anzahl an beliebig vielen Stellen einer bestehenden Wechselstromleitung eingeschaltet werden kann.

Um für **Akkumulatorelektroden Gitterträger** zu giessen, deren Öffnungen nach innen weiter sind, wie aussen, benutzt Pessette (D. R. P. Nr. 93 984 vom 20. Juni 1896) Formteile aus Papiermasse, Gyps, Presspappe und dergl., die in entsprechender Weise in einer Hauptform zusammengelegt werden.

Die Fig. 131 bis 134 veranschaulichen die aus Papiermasse hergestellte Formplatte.

Fig. 131 zeigt dieselbe in der Ansicht.

Fig. 132 ist ein Schnitt nach *A-B*.

Fig. 133 ist ein Schnitt nach *C-D*.

Fig. 134 ist ein Schnitt nach *E-F*.

Fig. 135 veranschaulicht die Art und Weise, wie die einzelnen Formplatten übereinander gelegt werden.

Die nach Fig. 135 übereinander geschichteten Formplatten werden von einem Rahmen umgeben, welcher der äusseren Plattenform entspricht. Dieser Rahmen wird auf beiden Seiten durch ebene Platten abgedeckt, so dass die einzelnen Formplatten mit ihren Berührungsflächen dicht aufeinander liegen.

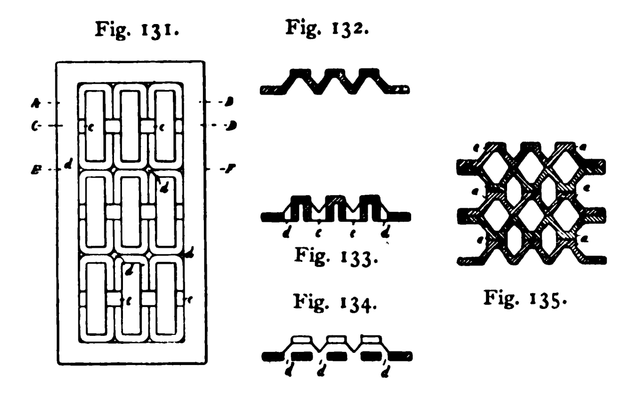


Fig. 131. Fig. 132. Fig. 133. Fig. 134. Fig. 135.

Die so gebildeten Gussformen werden mit Blei oder einem sonst geeigneten Metall ausgegossen. Den so erhaltenen Block zerschneidet man mittels einer Säge, welche die Wände oder Teile *a* wegnimmt. Man kann alsdann die übrigbleibenden Teile der aus Papiermasse, Gyps oder Presspappe bestehenden Formplatten leicht aus den Gitteröffnungen seitlich herausziehen. In den fertigen Gitterplatten werden die beiden Hälften in leicht verständlicher Weise durch Querstege zusammengehalten, welche durch Ausgiessen der Hohlräume *c* und *d* gebildet werden.

Es ergiebt sich ohne Weiteres, dass man nach dem beschriebenen Verfahren leicht und schnell eine grosse Anzahl von Gitterplatten gleichzeitig herstellen und durch einfache Sägeschnitte in einzelne Platten zerlegen kann. Hierbei erzielt man eine grosse Ersparnis an Zeit sowohl als an Brenn-

material, während das Zersägen gleichzeitig die Entfernung der Formplatten aus den gegossenen Gitterplatten ausserordentlich erleichtert.

Die Schwierigkeiten beim Giessen von **Akkumulatorelektroden-Gittern** mit nach aussen verengten Nuten haben Kernaul und Hesse (D. R. P. Nr. 93574 vom 25. Dezember 1896) dadurch sehr geschickt beseitigt, dass sie die Rippenplatten zunächst bogenförmig giessen und dann aufbiegen. Bei diesem Verfahren können an der bogenförmigen Platte Rippen, welche am Fusse schmaler als an der Spitze, also unterschnitten sind, hergestellt

Auf der beiliegenden Zeichnung ist eine zur Ausführung dieses Verfahrens geeignete Giessform in Fig. 136 im Vertikalschnitt und in Fig. 137 im Horizontalschnitt dargestellt. Um einen auf einer Grundplatte *a* angebrachten senkrechten cylindrischen Dorn *b* wird eine entsprechende Anzahl aufrechtstehender Schienen *c* und *d* derart herumgestellt, dass zwischen denselben und dem Dorn *b* das gewünschte Profil der zu giessenden Platte freibleibt. Zu diesem Zweck werden zweckmässig abwechselnd breite, mit einer entsprechenden Rippe c^1 versehene Schienen *c* und schmale Schienen *d* verwendet, welche derart bemessen sind, dass sie in

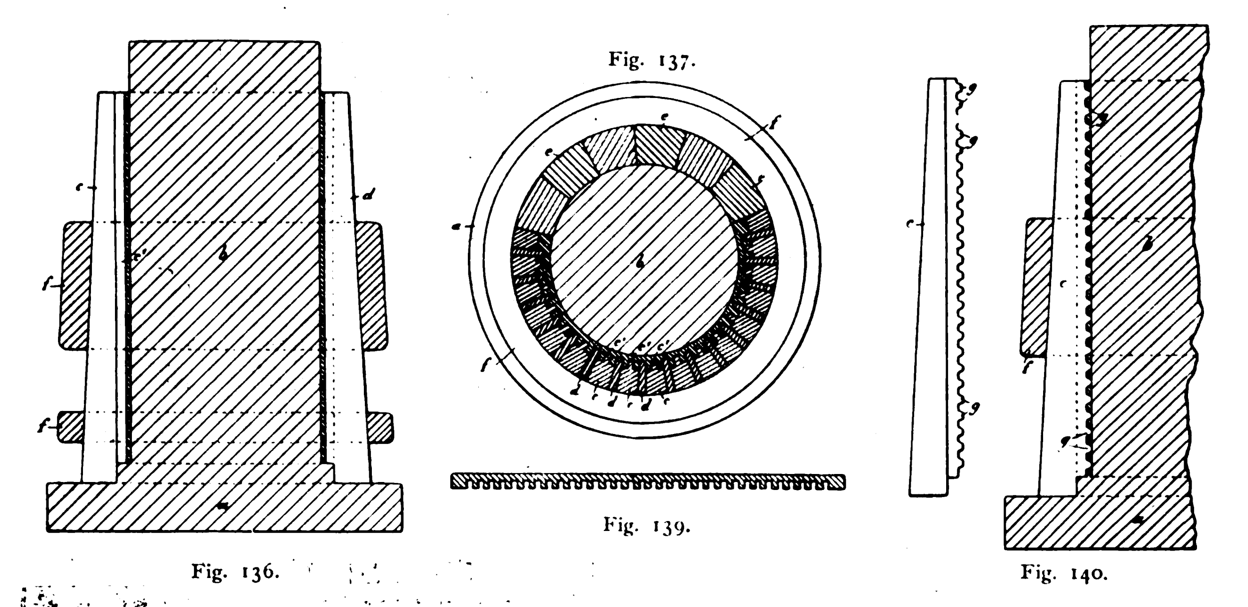


Fig. 136. Fig. 137. Fig. 139. Fig. 140.

werden, ohne dass die Zwischenräume (Nuten) zwischen den Rippen nach aussen enger werden, so dass also die Trennung der gegossenen Platte von der Form keine Schwierigkeiten bereitet. Wird

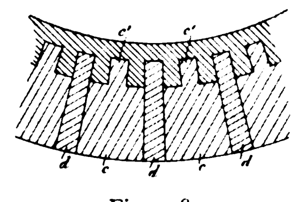


Fig. 138.

alsdann die so erhaltene bogenförmige Rippenplatte in ebene Form aufgebogen, so rücken die Rippen an der Spitze näher zusammen, die Zwischenräume zwischen denselben werden dadurch aussen schmaler und man erhält die gewünschten, nach aussen verengten Nuten.

ihrer richtigen Stellung dicht aneinander anliegen. Es können entweder ringsherum nur diese Schienen *c* und *d* verwendet werden, oder wenn die zu giessende Platte nicht so gross werden soll, wie der Umfang des Dornes *b* beträgt, so können behufs Ergänzung der Schienen *c d* zu einem vollständigen Ringe noch besondere breitere Füllschienen *e* verwendet werden. Die Schienen *c*, *d* und *e* sind sämtlich nach oben keilförmig verjüngt und werden durch dieselben umfassende, nach unten auf dieselben aufgetriebene Ringe *f* gewölbeartig fest zusammengehalten. Die Anzahl, Lage und Höhe der Ringe *f* ist beliebig.

Wie aus Fig. 138, welche einen Teil des Horizontalabschnittes (Fig. 137) in grösserem Massstabe darstellt, ersichtlich, erhalten die Rippen c^1 der Schienen *c*, sowie die inneren Enden der Schienen *d* nicht radial, sondern parallel zu einander



verlaufende seitliche Begrenzungsflächen, so dass sich für die an der zu giessenden Platte zu bildenden Rippen aussen eine entsprechend grössere Breite als innen ergiebt, also unterschnittene Rippen hergestellt werden, während die Zwischenräume der Rippen (die Nuten) aussen und innen gleiche Breite erhalten. Infolge dessen können nach beendigtem Guss und nachdem die Ringe *f* abgenommen sind, die Schienen *c* und *d* von der gegossenen Rippenplatte leicht abgenommen und entfernt werden. Die erhaltene bogenförmige Rippenplatte wird alsdann mittels einer geeigneten Vorrichtung in ebene Form aufgebogen, wobei der äussere Umfang der Platte, welcher bei der bogenförmigen Gestalt derselben grösser ist als der innere, sich mit dem inneren ausgleicht, folglich die Rippen an den Spitzen näher zusammenrücken und man dadurch die gewünschte ebene Rippenplatte mit nach aussen verengten Nuten (Fig. 139) erhält.

Will man diese Rippenplatten an der Rückseite behufs Versteifung mit Längsrippen versehen, so braucht, um dies zu erreichen, nur der Dorn *b* mit entsprechenden vertieften Ringnuten versehen zu werden, welche, indem sie sich beim Giessen ebenfalls mit Gussmaterial füllen, die gewünschten Längsrippen an der Platte liefern.

Ein Zusatzpatent (Nr. 93985) beschreibt dann noch eine Ausführungsform, in welcher die Schienen (*c d*) mit nach der Spitze verjüngten Zähnen oder Warzen (*g*) versehen sind, zwecks Herstellung von durchbrochenen (Gitter-) Rippenplatten mit nach beiden Seiten verengten Nuten oder Aussparungen.

ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Ein von **Siemens & Halske** in der englischen Patentschrift Nr. 17471 von 1897 beschriebener **Ofen** soll grössere Sicherheit für den Durchgang der Beschickung durch die Lichtbogenzone bieten, als die bisher bekannten Konstruktionen. Die obere Elektrode K_1 ist zu diesem Zwecke keilförmig, die untere K_2 als Trichter ausgebildet. K_1 ist in einen Rahmen H eingeschraubt, durch welchen sie einmal in den Stromkreis eingeschaltet, andererseits aber auch bei B an einen Bewegungsmechanismus A aufgehängt wird. Es hat sich nämlich als vorteilhaft erwiesen, die obere Elektrode während des Betriebes ein wenig zu heben und zu senken. Die Beschickung T geht so gleichmässiger nieder, als wenn sie ganz sich selbst überlassen wäre. Zeigt nun die Beschickung noch Neigung zum Sintern, so wird dem Ansetzen derselben an die Ofenwandung oder die Elektroden durch die an dem Rahmen H, bezw. der Hülse LK_4 angesetzten Flansche W vorgebeugt. Die eben genannte Hülse LK_4, welche in ihrem unteren Teile aus Kohle, oben aus Eisen besteht, ist nötig, um den Gasen bei der Verarbeitung feinkörnigen Materiales gleich-

Fig. 141.

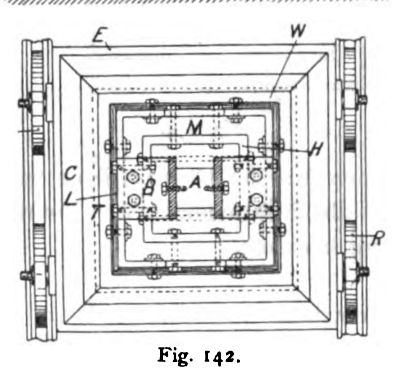


Fig. 142.

mässig Austritt zu verschaffen. Bei der Verwendung grobkörnigen bezw. briquettierten Materiales kann, wie dies in den Fig. 143 und 144 dargestellt ist, die Hülse fortfallen.

Die Ausfütterung C des oberen Teiles des Mantels E besteht aus nicht leitendem Materiale.

Sollen die Schmelzprodukte ununterbrochen abfliessen, so reguliert man diesen Abfluss durch den verstellbaren Verschlussblock K_3. Neigt die Schmelze zum schnellen Erstarren, so sorgt man für eine hinreichend grosse Öffnung in der einen Ofenwand, wie dies in Fig. 143 dargestellt ist, und lässt die erste Schmelze ruhig vor den Ofen fliessen, vor dem sie dann zu einem Block R erstarrt. Natürlich wird sich der oberen Elektrode gegenüber in diesem Blocke stets ein Sumpf F bilden, der sich

mit flüssiger Masse füllt. Man bohrt dann den Block *R* mittels der Bohrvorrichtung *B* von Zeit zu Zeit an, um die Schmelze so abzustechen.

Fig. 143.

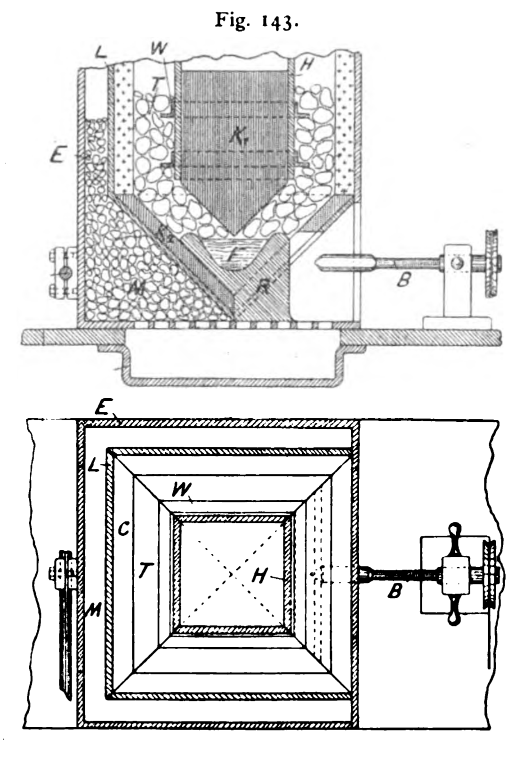


Fig. 144.

Bei dieser Art der Ofenzustellung will man die Räume *M* als Heizkammern zur Vorwärmen der Beschickung benutzen.

Die beistehend abgebildeten **Öfen** von Chavarria-Contardo (D. R. P. Nr. 94508 vom 7. Februar 1897) sollen ununterbrochenen Betrieb und Ausnutzung der Verbrennungswärme etwaiger Abgase gestatten.

Die einfachste Konstruktion zeigen die Fig. 145, 146 und 147. Der Ofen besteht aus einem Reduktionsschacht *d*, einem Schmelzraum *a* mit zwei Lichtbögen und dem Herd *f*. Die Wandung des Reduktionsschachtes besteht aus feuerfesten Steinen. Die beiden anderen der Einwirkung der hohen Hitze des Lichtbogens unterworfenen Räume sind mit einem besonders feuerfesten Material ausgefüttert, z. B. Graphit, oder es wird die Wandung dieser Räume mittels einer Kälteflüssigkeit gekühlt. Wird ein Graphitfutter angewendet, so darf dieses nicht bis in jene Teile reichen, wo eine Verbrennung von Gasen stattfindet, da der Graphit unter diesen Verhältnissen zerstört werden würde.

In der Zeichnung sind die aus feuerfesten Steinen gewöhnlicher Art gemauerten Ofenteile durch einfache, die aus besonders feuerfester Masse bestehenden Teile durch gekreuzte Schraffur gekennzeichnet. Diese verschiedenartige Ausbildung der einzelnen Teile der Ofenwandung ist zweckmässig, wenn in demselben Ofen sowohl der elektrische Lichtbogen als auch die atmosphärische Luft für Erhitzungszwecke zur Wirkung gebracht werden soll.

Der mit elektrischer Heizvorrichtung versehene Schmelzraum *a* ist oben durch eine dachartige Decke *b* gegen den Reduktionsschacht *d* abgegrenzt. Unter dieser Decke *b*, welche auch jeden andern geeigneten Querschnitt, z. B. den eines Gewölbes haben könnte, befinden sich die Kohleelektroden *Cc*, deren Dicke der erforderlichen Stromstärke entspricht und welche durch Öffnungen in den gegenüberliegenden Seitenwänden des Ofens eingeführt werden. Die Öffnungen sind mit Isoliermasse oder mit je einem mit Wasserumlauf versehenen isolierten Rohr derart ausgekleidet, dass ein Zutritt von Luft an diesen Stellen vollständig ausgeschlossen ist.

Die unteren Kanten des Schutzdaches *b* liegen etwas über dem Boden *e* der Schmelzkammer, und ebenso sind zu beiden Seiten des Daches zwischen diesem und den betreffenden Seitenwänden der Schmelzkammer freie Durchgänge *g* belassen, durch welche hindurch das im Reduktionsschacht befindliche Erz bis auf die Sohle *e* der Schmelzkammer gelangen kann.

Hier ist es der Einwirkung der Lichtbogenhitze ausgesetzt, welche die Reduktion vollendet und das Metall zum Schmelzen bringt. Das geschmolzene Metall fliesst von den beiden Teilen der Sohle *e* in den Herd *f* herab, welcher durch den unmittelbar darüber liegenden Lichtbogen ebenfalls ausserordentlich stark erhitzt wird.

Vom Boden des Herdes *f* geht der mittels Pfropfens *h* verschlossene Stichkanal *i* ab, während auf der gegenüberliegenden Seite ein Kanal *j* mit Wallstein für den Abfluss der Schlacken vorgesehen ist.

Die Höhe des Schachtes *d* richtet sich nach der Art des zu reduzierenden Erzes. In verschiedener Höhenlage können sich in der Schachtwandung Kanäle *k* befinden, durch welche Luft entweder zufolge des durch die Gicht *t* hindurchgehenden natürlichen Ofenzuges angesaugt bezw. künstlich eingetrieben wird. Diese Luft bringt das bei der Reduktion entstehende Kohlenoxyd zur Verbrennung

und die so erzeugte Hitze dient wiederum zur Reduktion des Gemenges aus Kohle, Erz und Schmelzzuschlägen. Übrigens kann der Schacht *d* genau so wie im Hochofen mit abwechselnden Lagen von Erz und Kohle beschickt und durch entsprechende Abmessung der durch die Kanäle *k* zugeführten Luftmenge der Grad der im Schacht *d* vorgehenden Vorreduktion genau geregelt werden.

Zur Beschickung sind in der Decke des Schachtes mehrere mittels Deckel *m* verschliessbare Öffnungen *l* angebracht. Die sich bei der Reduktion entwickelnden Gase werden durch die geeignet verteilten Öffnungen *n* abgesaugt. Der Herd *f* erstreckt sich über eiuen der Ofenausdehnung entsprechenden Teil der Sohle und ist daher von ziemlich beträchtlichem Fassungsvermögen.

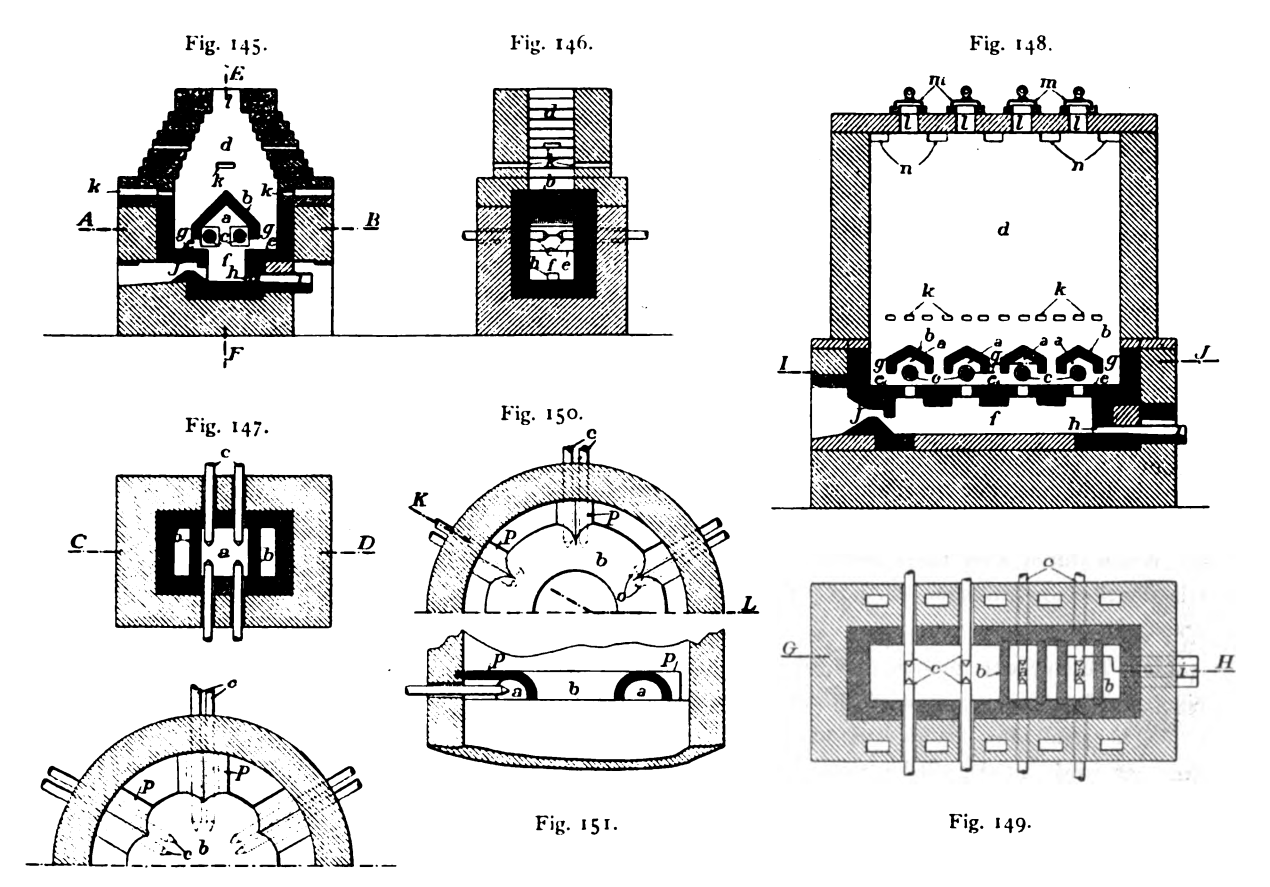


Fig. 145. Fig. 146. Fig. 147. Fig. 148. Fig. 149. Fig. 150. Fig. 151. Fig. 152.

Der Schacht *d* ruht zweckmässig auf einem Metallrahmen, welcher ein Abheben des ganzen Schachtes gestattet, so dass das Ofeninnere leicht ausgebessert werden kann, zumal besonders das Schutzdach *b* nach gewisser Zeit durch ein neues zu ersetzen sein wird.

Die in den Fig. 148 und 149 dargestellte Ausführungsform des Ofens weicht von der vorbeschriebenen wesentlich nur dadurch ab, dass der Ofen in der einen Richtung stark verlängert und dementsprechend mehrere durch je ein Dach gegen den gemeinsamen Reduktionsschacht *d* abgegrenzte elektrische Schmelzstellen *a* mit je einem Elektrodenpaar *c* angeordnet sind.

Bei beiden vorbeschriebenen Ofenarten sind die Elektroden *c*, wie die Grundrissfiguren 147 bezw. 149 erkennen lassen, einander gegenübergestellt. Es ist nun in gewissen Fällen vorteilhafter, die Voltaherde anders herzurichten und anzuordnen als in den vorbeschriebenen Fällen. Ein diesbezügliches Bedürfnis trift besonders dann ein, wenn der Ofen einen runden Grundriss hat.

In diesem Falle (Fig. 150 und 151) sind die beiden Kohlenstäbe jedes Lichtbogens, ähnlich wie in der Jablochkoff-Kerze, parallel neben einander angeordnet und die einzelnen Elektrodenpaare sind radikal in gleichmässiger Verteilung in das Ofeninnere eingeführt. Zur Abdeckung der Elektrodenpaare gegen den Reduktionsschacht dient ein gemeinsames, im Grundriss im Allgemeinen rundes

Dach *b*, welches bei der dargestellten Lage der Kohlenstäbe mit einer Mittelöffnung versehen sein kann, kleiner ist als die lichte Ofenweite und über jedem Kohlenpaar einen bis in das Mauerwerk des Ofens hineinreichenden Ansatz *p* hat, so dass das im Schacht befindliche Erz nicht die Elektroden selbst berühren bezw. belasten, dagegen durch die Mittelöffnung der Decke *b* bezw. die am Rande derselben befindlichen Zwischenräume hindurch in den dem Einflusse der Lichtbögen unterworfenen Schmelzraum gelangen kann.

Bei der durch Fig. 152 veranschaulichten Abart sind die Kohlenpaare *c* etwas weiter nach der Mitte des Ofens vorgeschoben und dementsprechend ist die Mittelöffnung in der Abdeckung *b* fortgefallen.

Ein **Ofen** von Puteaux (D. R. P. Nr. 94641 vom 12. September 1896) besteht aus einem hermetisch zu verschliessenden Gehäuse, in welchem sowohl unter Druck als auch unter Luftverdünnung gearbeitet werden kann.

Die Erhitzung der Beschickung findet vermittelst eines elektrischen Lichtbogens statt, der in bekannter Weise durch zwei nach abwärts geneigte, mittels der Stellvorrichtungen *e* zu regelnde Elektroden erzeugt wird.

Die Beschickung geschieht in der Weise, dass eine aus dem zu bearbeitenden Material gebildete Säule in dem Ofen zum langsamen Herabsinken gebracht wird, so dass jeder wagrechte Querschnitt derselben nach und nach den Lichtbogen durchschreitet. Die in der Zeichnung dargestellte Einrichtung ist für periodische Beschickung bestimmt. Das Material wird durch eine der im oberen Teil *a* des Ofens in irgend einer Weise angeordneten Schleusen s_1 und s_2 eingebracht und so der Raum *a* und *b* bis zu dem in seiner höchsten Stellung befindlichen Kolben *k* mit dem Material gefüllt. Hierauf werden die beiden Elektroden mittels der Stellvorrichtungen *e* so eingestellt, dass mit Hilfe des eingeschalteten Stromes ein entsprechender Lichtbogen zu Stande kommt.

Um dem eigentlichen Heizraum *b* allmählich die ganze in dem Raum *a* befindliche Beschickung zuzuführen und der Einwirkung des Lichtbogens auszusetzen, wird dem Kolben *k* eine langsam absteigende Bewegung erteilt. Zu diesem Zweck besitzt derselbe eine Zahnstange *l* und wird vermittelst des mit ihr im Eingriff stehenden Zahnrades nach abwärts gezogen. Die Bewegung des Zahnrades *u* kann mittels der Hand oder durch einen beliebigen Motor erfolgen. Auch kann die Einrichtung getroffen werden, dass durch den Elektrodenstrom ein Elektromotor oder ein elektrisches Schaltwerk bethätigt wird, so dass der Grad des Abwärtssinkens des Kolbens mit der Dauer des Erhitzungsvorganges Schritt hält.

Ist der Kolben an seiner tiefsten Stellung angelangt, also die Fabrikation beendet, so kann durch die Schütze s_3 die Entleerung stattfinden.

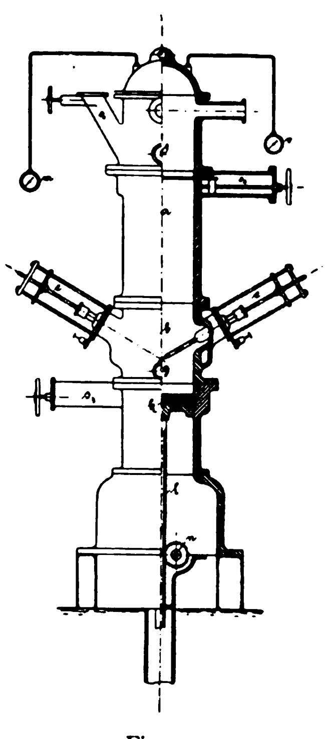


Fig. 153.

Zur Abkühlung des Wandung des Heizraumes ist dieselbe mit Wasserzirkulation versehen, wodurch auch eine Regelung des Hitzgrades ermöglicht ist.

Der Ofen kann mit einem Manometer *m* und Vakuummeter *v*, sowie mit Anschlüssen für Saug- oder Druckleitungen ausgerüstet werden.

Die Wandung des Ofens kann aus Gusseisen, aus feuerfestem Stein oder sonstigem geeigneten Material bestehen. Auch kann der Kolben durch irgend eine andere zweckdienliche Vorrichtung, zu öffnende Schieber, Schaufelräder u. dergl., ersetzt werden, wodurch gleichfalls ein Nachfallen der Beschickung erreicht wird.

f und *g* sind Schaulöcher, die zur Beobachtung der inneren Vorgänge dienen.



Vor der Ausführung des **elektrolytischen Schweissverfahrens** sollen nach einem deutschen Patente (Nr. 93717) der Kalker Werkzeugmaschinenfabrik L. W. Breuer, Schumacher & Co. die Arbeitsstücke in einem Schmiedefeuer oder auf andre Art erst durch und durch vorgewärmt werden, und zwar einesteils, um an elektrischer Kraft zu sparen und die Oberfläche der zu schweissenden Metallstücke wesentlich rascher auf Schweisstemperatur zu bringen, indem der elektrische Strom nur noch die an der Schweisshitze fehlenden Temperaturgrade zu ergänzen hat, anderenteils um bei dem darauf folgenden Schweissen ein inniges Zusammenpressen der Metallstücke zu ermöglichen. Denn dieselben sind durch die Vorwärmung durch und durch heiss und weich geworden, lassen sich also im Ganzen gut pressen, hämmern, umformen u. s. w., während bei dem Verfahren nach Lagrange und Hoho, welches ohne Vorwärmung ausgeführt wird, die Metallstücke nur an ihren Oberflächen schweisswarm werden (oder auch oberflächlich abschmelzen), im Innern aber kalt und hart bleiben. Denn die Wärmewirkung des elektrischen Stromes auf die Oberfläche der zu schweissenden Stücke ist unendlich viel grösser und geht rascher vor sich, als die Wärmeleitungsfähigkeit des Metalles dies nach dem Innern hin zulässt.

Die Vorwärmung bringt auch den erheblichen Effekt mit sich, dass die eingetauchten heissen Metallstücke sofort Wasserdampf entwickeln, welcher die Stücke an den eingetauchten Stellen umhüllt und sie vor zu raschem Abkühlen schützt, so dass in kürzester Zeit nach dem Eintauchen die Temperatur durch den elektrischen Strom auf Schweisshitze gesteigert wird.

Gleichzeitig wird aus dem Wasserdampf in bekannter Weise durch den elektrischen Strom Wasserstoff entwickelt, welcher die Metallstücke an den eingetauchten Stellen umhüllt und sie metallisch blank und also schweissfähig macht. Die schweissbereiten Stücke werden dann in geeigneter Weise zusammengepresst oder gehämmert.

Ersichtlicherweise ist dieses Verfahren technisch rationeller und ökonomisch vorteilhafter als das Verfahren nach Lagrange und Hoho, weil durch die Vorwärmung ganz wesentlich an elektrischem Strom und an Zeit gespart wird, wie sonst zur Erzeugung der Temperatur aus dem kalten Zustande bis zur Schweisstemperatur erforderlich ist.

GALVANOPLASTIK UND GALVANOSTEGIE.

Rauschers Verfahren zur Herstellung von **galvanoplastischen Formen** (D. R. P. Nr. 91900 vom 1. Oktober 1896) besteht darin, dass eine dünnwandige Chromleimform mit einer sie stützenden Hinterlage versehen wird, wobei die Leimform mit einer Metallisierungsschicht bedeckt wird. Das neue Verfahren zeichnet sich vor den bisherigen dadurch aus, dass die Formen leichter hergestellt werden können, dass ferner zu komplizierten Modellen mit unterschnittenen Teilen ohne Schwierigkeiten gute, zuverlässige Formen angefertigt werden können.

Um dies zu erreichen, wird von dem zu vervielfältigenden Gegenstand ein Abguss oder Abdruck in Gyps, Metall oder anderem passenden Material hergestellt, wodurch man ein Negativ erhält. Diese Form 1, aus welcher beliebig viele Formen für galvanoplastische Vervielfältigungen gewonnen werden können, besitzt aussen einen Rand von ungefähr 2 cm Höhe. Zu der Form 1 wird eine Prägeform 2 gemacht, welche, als Deckel auf die Form 1 gelegt, so weit in dieselbe hineinreicht, dass sie mit Ausnahme des Randes mit allen ihren Teilen etwa 3 mm von allen Teilen der Form 1 entfernt bleibt. Die Form 1 wird mit chromsäuregesättigtem Rosmarin- oder anderem chromsäurelösenden Öl bepinselt. Sodann wird guter Leim mit Glycerin im Wasserbade zu einem dünnflüssigen Brei gekocht und in die Hohlform 1 gegossen. Jetzt wird vermittelst der Prägeform 2, die nur in den ungefähren Umrissen die Form des zu vervielfältigenden Gegenstandes zeigt, der in der Form 1 befindliche, mit Chromsäure übergossene Leim fest zusammengepresst. Durch dieses Zusammenpressen gewinnt nicht nur der Leimguss an Schärfe, sondern er wird auch, was die Hauptsache ist, vollständig von der Chromsäure durchdrungen. Ist der Leimguss erkaltet, so hebt man ihn mit dem fest an ihm haftenden Prägestempel 2 aus der Hohlform 1, bestreicht den Leimguss noch ein paar mal mit dem chromsäurehaltigen, flüchtigen Öl und setzt ihn dem Lichte aus. Das chromsäurehaltige flüchtige Öl dringt dadurch in die obere Schicht des Leimgusses ein, und die Chromsäure bildet mit dem Leim, vom Licht beeinflusst, eine lederartige Masse, die vollständig elastisch bleibt, nicht erhärtet und gegen Wärme und Nässe fast unempfindlich ist.

Alle Versuche, die Leimabgüsse mit wässeriger Chromlösung zu bepinseln und dadurch zu fixieren, haben als Missstände ergeben, dass die Abgüsse



quellen, stumpf und verschwommen werden. Dieser so gewonnene Leimguss 3 ist für die eigentliche, für den Niederschlag brauchbare Form eine Modellform. Der Leimguss 3, der nun durch die Einwirkung des Lichtes dunkler geworden ist, wird mit einem weichen Pinsel eingefettet und in derselben Weise, wie man galvanoplastische Formen behandelt, mit Graphit bestreut und vermittelst eines weichen Pinsels graphitirt. Auf diese Graphitschicht wird Bronzepulver gestreut und in derselben Weise verrieben wie der Graphit. Dann wird diese doppelte Schicht mit einer Guttaperchalösung, d. h. Guttapercha in Schwefelkohlenstoff aufgelöst, bestrichen, hierauf mit einer Schellacklösung, der Damarlack zugesetzt ist, nochmals überzogen. Der Zusatz von Damarlack geschieht, damit die Haut leichter an der aufzugiessenden Masse haftet und dadurch gleichzeitig leichter vom Leimguss loslöst.

Wenn diese so gewonnene Haut trocken ist, was sehr bald geschieht, wird die also behandelte Leimform mit einer Wachsmasse begossen, welche folgende Bestandteile enthält:

weisses Wachs mit Stearin gemischt,
Asphalt,
etwas venetianischer Terpentin, Schmalz,
Schneeweiss,
Kienruss zusammengeschmolzen.

Diese Wachsmasse nimmt die auf der Leimform 3 durch die Behandlung mit Graphit, Bronzepulver, Guttapercha und Schellacklösung entstandene feste Haut vollständig von der Leimform 3 mit und ergiebt einen haarscharf mit einer elektrisch leitenden Haut überzogenen Ausguss der Leimform, welcher nun, um als Niederschlagform fertig zu sein, nur blank graphitiert zu werden braucht.

Es ist klar, dass dieser mit der in oben beschriebener Weise erzeugten metallischen Haut überzogene Wachsausguss bedeutend besser galvanisch leitend sein muss, als nur mit Graphit überzogene Kautschuk- und andere Formen.

Weiter gestattet dieses Verfahren, bedeutend grössere Gegenstände mit grösseren Erhöhungen und Vertiefungen durch Kupferniederschlag herzustellen, als dies bei den bisher üblichen Verfahren, bei welchen der niederzuschlagende Gegenstand vermittelst Guttapercha aufgebracht wurde, möglich war.

Das bisher beschriebene Verfahren lässt sich in etwas anderer Form auch für ganze Figuren verwenden, indem man nämlich das zu vervielfältigende Modell, z. B. eine ganze Figur, nachdem sie in entsprechender Weise abgehälftet ist, in Gyps, Metall oder anderem stabilen Material abformt, und zwar so, dass die beiden Formenteile, die hierdurch entstanden sind, je eine Hälfte der zu vervielfältigenden Figur erhaben zeigen, also nicht, wie bei dem vorhin beschriebenen Verfahren für die Reliefs vertieft.

Gerade bei diesen Modellen und überhaupt bei Leimformen, welche grosse Höhe und Tiefe haben, ist ein Abguss mit flüssiger Wachsmasse ohne die Schutzhaut gar nicht möglich, weil die heisse Wachsmasse die Höhe der Leimform, wenn diese nicht in der angegebenen Weise geschützt ist, einfach wegschmilzt und in sich aufnimmt, wodurch der Abguss für Galvanoplastik vollständig unbrauchbar würde. Diese Schutzhaut schützt sämtliche zarte Stellen der Leimform vor der Berührung mit der heissen Wachsmasse. Es ist daher ein Zerstören bezw. ein Stumpfwerden der Form ausgeschlossen.



SPRECHSAAL.

Mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, stellen wir unter obigem Titel einige Spalten dieser Zeitschrift für die Diskussion von Tagesfragen zur Verfügung.

Herrn H. Ost zur Erwiderung.

Es sei mir gestattet zu den Bemerkungen, welche Herr H. Ost an meine Arbeit über die Trennung von Antimon und Zinn geknüpft hat, einige sachliche Berichtigungen hinzuzufügen.

Zunächst spricht Herr Ost davon, dass ich auf Grund meiner Versuche eine Theorie der Vorgänge aufgestellt hätte. Das heisst mir denn doch zu viel Ehre anthun. Es hat mir vollständig fern gelegen, die von Kiliani, Leblanc und anderen seit lange erwiesenen Grundsätze irgendwie für mich in Anspruch nehmen zu wollen. Da ich freilich glaubte, dass dieselben wohl allgemein bekannt wären, so habe ich allerdings vielleicht nicht oft und deutlich genug auf die betreffenden Autoren hingewiesen.

Herr Ost erörtert ferner die Vorgänge bei der Elektrolyse der Schwefelnatriumlösung und bemerkt weiterhin: Ist in der Schwefelnatriumlösung, die zur Analyse sehr konzentriert angewendet wird, die übliche kleine Menge Antimon als Sulfosalz gelöst, so sind bei gleicher Stromstärke und Spannung die Vorgänge dieselben, nur dass mit dem Wasserstoff an der Kathode gleichzeitig Antimon ausfällt. „Bei gleicher Stromstärke und Spannung“ ganz gewiss! Nicht aber bei „schwächeren Strömen“ oder „Stromdichten“. Da es sich nur um die Ausfällung der Kationen handelt, so können wir die Vorgänge an der Anode ganz ausser acht lassen. An der Kathode treten die Kationen *H*, *Sb* und *Sn* aus. Die Polarisationen dabei sind folgende: Wasserstoff hat in

$^1/_2$ normaler alkalischer Lösung (so viel ist etwa der Gehalt in unserem Falle) ein Potential von ca. 0,50 Volt. Antimon hat gegen die (annähernd) normale Lösung seines Chlorids nach Neumann das Potential — 0,376 Volt. In unserer etwa 0,01 fach normalen Lösung demnach ungefähr — 0,34 Volt, Zinn ebenso — 0,02 Volt. Also haben wir die Potentiale an der Kathode:

$$H_2 + 0{,}50,$$
$$Sn - 0{,}02,$$
$$Sb - 0{,}34.$$

Man ersieht aus diesen Zahlen sofort, dass die Antimon-Ionen bedeutend leichter abgeschieden werden als die H-Ionen, und dass, solange kein Zinn ausgefällt wird, auch keine Wasserstoffentwicklung erfolgen kann. Wählt man die „Stromdichte" freilich so gross, dass letzteres der Fall ist, so werden neben den H-Ionen auch Sb-Ionen entladen. Dass die Spannung im Laufe des Versuchs ansteigt, ergiebt sich infolge der Abnahme der Sb-Ionen von selbst. Weil nun aus meinen Lösungen kein Zinn ausfiel, so ist die Behauptung von Herrn H. Ost nicht zutreffend, dass „die an den Bädern beobachtete Spannung diejenige der Schwefelnatriumlösung war". Diese liegt vielmehr erheblich höher. Dass meine Berechnungen der Zersetzungsspannungen nur ganz angenäherte sind, habe ich selbst mehrfach betont. Die verschiedenen Methoden zur experimentellen Bestimmung derselben rühren übrigens nicht von R. Lorenz her (Heft 16 dieser Zeitschrift), sondern sind schon länger bekannt.

Herr Ost sagt weiter: „Der Grund, weshalb Waller bei seinen Versuchen niedrigere Spannungen hatte als ich, liegt vermutlich nur darin, dass er konzentriertere Schwefelnatriumlösungen anwandte." Durch die Verdünnung wird die Zersetzungsspannung von $NaOH$, Na_2S usw. aber nur unwesentlich beeinflusst (vgl. Leblanc, Elektrochemie p. 202). Es hat dies seinen Grund darin, dass die Potentialänderungen an beiden Elektroden sich nahezu kompensieren. Dass man die Spannung durch Verdünnung der Schwefelnatriumlösung beliebig erhöhen kann, wie Herr Ost bemerkt, ist richtig, findet aber bei stetiger Anwendung derselben Zersetzungszelle seine einfache Erklärung durch die Widerstandsvermehrung auf Grund des Ohm'schen Gesetzes, auf das wiederholt hinzuweisen denn doch gar nicht so überflüssig scheint.

Was ich über „starke" und „schwache" „Ströme" gesagt habe, ist durch Herrn Ost nicht im Geringsten widerlegt. Dass ich es unterlassen habe, auch darauf hinzuweisen, dass starke und schwache „Stromdichten" ungenaue Bezeichnungen sind, liegt daran, dass ich keinen prinzipiellen Unterschied zu finden vermag zwischen den Vorgängen in einer Zelle, deren Elektroden die Grösse der Flächeneinheit haben und solcher, deren Elektroden entsprechend grösser oder kleiner sind.

Catford, London, 15. Dezember 1897.

A. C. Waller.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 28. Oktober 1897:

Fabian, Elektroden für Primär- und Sekundär-Elemente. F. 9849 vom 15. 4. 97. — Kl. 21.

Am 1. November 1897:

The Cox Thermo-Electric Compagny Ltd., Thermosäule. C. 6180 vom 9. 6. 96. — Kl. 21.

Jeanty, Galvanische Batterie. J. 4256 vom 9. 3. 97. — Kl. 21.

Marckwald, Gefäss für Akkumulatoren aus mit Celluloidlösung durchtränkten Geweben. M. 14 264 vom 13. 7. 97. — Kl. 21.

Am 4. November 1897:

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung der beiden isomeren Vinyldiacetonalkamine. Zus. z. Anm. H. 17314. C. 6347 vom 12. 9. 96. — Kl. 12.

Heil, Element. H. 18883 vom 21. 6. 97. — Kl. 21.

Rowbotham, Zweiflüssigkeits-Batterie mit Expansionskammer. R. 10717 vom 28. 11. 96. — Kl. 21.

Vaughan-Sherrin, Elektrode für Akkumulatoren. V. 2777 vom 12. 12. 96. — Kl. 21.

Am 8. November 1897:

Krayn u. König, Doppelelement mit Flüssigkeitsvorrat, Zus. z. Pat. 88613. K. 15 101 vom 12. 4. 97. — Kl. 21.

Am 11. November 1897:

Moffatt, Umkehrbares Element mit zweiteiligem Gefässe. M. 14013 vom 14. 4. 96. — Kl. 21.

Campbell & Kerry, Röstverfahren für edelmetallhaltige Erze. C. 6602 vom 1. 2. 97. — Kl. 40.

Am 22. November 1897:

Gaertner, Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. G. 11393 vom 8. 4. 97. — Kl. 75.

Am 25. November 1897:

Compagnie Générale l'Alumine Exploitation des Brevets F. Raynand, Société Anoyme, Verfahren zur Darstellung von Chloralkali-Chloraluminium-Doppelsalzen. C. 6458 vom 20. 11. 96. — Kl. 12.

Am 29. November 1897:

Macdonald, Gewinnung von metallischem Blei aus Schwefelblei. M. 13379 vom 7. 11. 96. — Kl. 40.

Am 2. Dezember 1897:

Heil, Herstellung von Bleigittern für Akkumulatorplatten. H. 19026 vom 22. 7. 97. — Kl. 21.

Am 6. Dezember 1897:

Grosse Bohle, Fällung von Kobalt und Nickel durck Zink. G. 11713 vom 19. 8. 97. — Kl. 40.

Am 9. Dezember 1897.

Darling u. Harrison, Diaphragma für elektrolytische Apparate. D. 8507 vom 28. 9. 97. — Kl. 40.

Rowbotham, Elektrischer Verdampfer für Kohlenwasserstoff-Explosionsmaschinen. R. 10245 vom 13. 5. 97. — Kl. 46.

Patenterteilungen.

Erteilt am 1. November 1897:

Nithack, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoffe. Nr. 95532 vom 18. 7. 96. — Kl. 75.

Am 8. November 1897:

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung von Alkaminen der cyklischen Acetonboben auf elektrolyiischem Wege. Nr. 95623 vom 20. 11. 96. — Kl. 12.

Huntington u. Heberlein, Röstreaktionsverfahren für Schwefelbleierze. Nr. 95601 vom 28. 2. 97. — Kl. 40.

Am 15. November 1897:

Caro, Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen. Nr. 95660 vom 1. 1. 96. Zus. z. Pat. 88363. — Kl. 12.

Franke, Maschine zum Füllen von Akkumulator-Platten. Nr. 95661 vom 15. 8. 96. — Kl. 21.

Am 22. November 1897:

Frank, Verfahren zur Gewinnung von Zink und Alkalien oder von Zink, Alkali und Chlor. Nr. 95720 vom 27. 8. 95. — Kl. 40.

Höpfner, Silberbeläge mit Metallen galvanisch zu überziehen. Nr. 95721 vom 6. 5. 96. — Kl. 48.

Am 29. November 1897:

Pataky, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Erdalkalihydroxyden. Nr. 95754 vom 24. 1. 97. — Kl. 12.

Krüger, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung biegsamer, elastischer Körper auf elektrolytischem Wege. Nr. 95761 vom 20. 9. 96. — Kl. 48.

Preschlin, Vorrichtung zum elektrolytischen Überziehen von Draht und Metallstreifen. Nr. 95762 vom 16. 4. 97. — Kl. 48.

Bell & Son, Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 95764 vom 24. 10. 96. — Kl. 75.

Arlt, Elektrolyse von Metallsalzen. Nr. 95791 vom 23. 7. 95. — Kl. 75.

Am 6. Dezember 1897:

Elmore, Apparat zur Herstellung von Röhren durch elektrolytische Metallniederschläge. Nr. 95857 vom 2. 7. 97. — Kl. 48.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

— In Frankfurt a. M. hat sich, wie vorläufig in Heft 10 bereits mitgeteilt, am 24. November eine Ortsgruppe der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft mit 31 Mitgliedern gebildet, und haben deren Satzungen die Genehmigung des Vorstandes der Gesellschaft gefunden. Der Vorstand der Ortsgruppe besteht aus den Herren: Professor Dr. Max Le Blanc, Frankfurt a. M., 1. Vorsitzender, Professor Dr. Martin Freund, Frankfurt a. M., stellvertretender Vorsitzender, und Dr. H. Freudenberg, Frankfurt a. M., Schriftführer und Kassierer. Die Ortsgruppe beabsichtigt nicht regelmässige Vorträge halten zu lassen, sondern vorzugsweise elektrochemische Fragen zur Besprechung zu stellen. Es sollte in der ersten Versammlung über Calciumcarbid und über Ozon verhandelt werden. Doch war die Besprechung des ersten Themas so ausgiebig, dass von der des zweiten abgesehen werden musste.

Hauptversammlung 1898 betreffend.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1898 in Leipzig, und zwar in den Tagen vom 13. bis 16. April abzuhalten. Anträge für die Versammlung und Wünsche für die Zeiteinteilung werden baldigst an die Geschäftsstelle erbeten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 557. Cohen, Ernst, Dr. phil., Privatdozent an der Universität Amsterdam, Amsterdam, Römer-Visscherstraat 23.

„ 558. Ilinski, M., Chemiker der Manufaktur von L. Rabeneck, Moskau.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 610. Schubert, E., Ingenieur f. Elektrotechnik, München, Linprunnstrasse 79.

„ 611. Freudenberg, Dr. H., Frankfurt a. M., Bethmannstrasse 16. 3.

„ 612. Günsburg, Dr. phil. R., Aachen, Kgl. Technische Hochschule.

„ 613. Freund, Prof. Dr. Martin, Dozent am physikalischen Verein, Frankfurt a. M., Stiftstrasse 32.

„ 614. Bernfeld, Dr. Isidor, Leipzig, Weststrasse 89, I.

„ 615. Chiaraviglio, Dino, Gewerbe-Ingenieur, Turin, Via Juvara 16.

Adressenänderungen.

Nr. 476. Jarka, jetzt: K. k. Adjunkt an der technischen Hochschule in Brünn.

„ 514. Coggeshall, jetzt: Dr. G. W., 6042 Ellis Ave, Chicago, Ills., U. S. A.

„ 516. Frankenstein, jetzt: Ingenieurabteilung der Akkumulatorenfabrik A.-G., Berlin N., Am Kupfergraben 4.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 13. 5. Januar 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER GALVANISCHE „FÄLLUNGS-ELEMENTE".

Von *Richard Lorenz.*

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)



Die meisten galvanischen Elemente bestehen aus Kombinationen, bei welchen irgend ein kathodisches und irgend ein anodisches Material bei der Stromentnahme aufgebraucht wird, und ausserdem der Elektrolyt chemischen Veränderungen unterworfen ist. So bildet sich z. B. in dem bekannten „Cupronelement" (Umbreit & Matthes, Leipzig) aus Natronlauge und Zink Zinkoxydnatron; in anderen Elementen bildet sich Zinksulfat, Zinkchlorid u. dergl. Dies verursacht, dass der Elektrolyt ersetzt werden muss, was mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist, zumal wenn ätzende alkalische oder stark saure Flüssigkeiten in Anwendung kommen. Überdies sind oft die Unkosten der Elektrolyten erheblicher als die der aufgewendeten kathodischen oder anodischen Materialien. Ich habe nun vor einiger Zeit*) auf eine allgemeine elektrochemische Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde hingewiesen, bei welcher eine Veränderung des dabei aufgewendeten Elektrolyten nicht, oder nicht wesentlich eintritt. Die Methode besteht darin, dass man das Metall, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll, als Anode gegenüber einer Kathode von Platin, Kupferoxyd oder dergl. in geeigneten Elektrolyten wie Alkalichlorid, -nitrat, -sulfat u. a. anwendet. Schickt man durch ein derartiges System einen Strom, so gehen einerseits Metallionen in Lösung, während anderseits Hydroxylionen gebildet werden. Beim Umrühren des Elektrolyten, oder durch Diffusion und Wanderung gelangen diese aneinander und neutralisieren sich, wodurch unter Fällung des Metallhydroxyds, der Elektrolyt seine ursprüngliche Beschaffenheit wiedererlangt.

Da nun eine Reihe dieser Reaktionen elektromotorisch wirksam sein musste, so konnte der Aufbau galvanischer Fällungselemente „mit unveränderlichem Elektrolyten" versucht werden.

Bei Ausführung der im Folgenden angeführten Messungen bin ich vielfach von den Herrn Taussig und Frhr. von Wechmar unterstützt worden.

Das Zinkhydroxyd-Fällungselement.

Es wurden Fällungselemente aus amalgamiertem Zinkblech, Natriumchloridlösung und der „Cupronplatte" eines Cupronelementes zusammengestellt. Die Dimensionen waren stets dieselben. Zinkplatte 67 × 99 mm; Kupferoxydplatte ebenso; Entfernung

*) Zeitschr. f. anorgan. Chemie XII, 436 (1896).



der Elektroden ca. 30 mm. Die Kochsalzlösung war normal. Alle folgenden Messungen beziehen sich auf diese Dimensionierung, wenn nicht das Gegenteil bemerkt ist.

a) Die Klemmenspannung. Das Element wurde durch variablen äusseren Widerstand entladen und hierbei die Klemmenspannung mit einem empfindlichen Voltmeter von hohem Widerstand beobachtet.

Versuch 1.

Äusserer Widerstand in Ohm	Zeit	Spannung in Volt	
170	0 Min.	0,99	
	5 „	0,96	
	10 „	0,95	
	15 „	0,94	
	25 „	0,93	
	3 Std.	0,91	
	17 „	0,81	
	24 „	0,80	
	65 „	0,70	Mittelwert 0,79

Im Element bildete sich Zinkhydroxyd. Die Kupferoxydelektrode war stets von einem feinen Nebel von Zinkhydroxyd umgeben, das sich unter derselben in dichten Wolken ansammelte und von da zu Boden sank.

Versuch 2.

Äusserer Widerstand	Zeit	Spannung	
10 Ω	0 Min.	0,57	
	7 „	0,47	
	10 „	0,46	
	15 „	0,45	
	100 „	0,46	
	130 „	0,47	
	145 „	0,48	
	205 „	0,49	
	265 „	0,495	
	415 „	0,495	
	19 Std.	0,47	
	22 „	0,47	Mittelwert 0,48

Die Gesamtstromentnahme betrug 64,86 Ampèreminuten. Wie man sieht, bleibt das Element für diesen Strom während der Beobachtungszeit sehr konstant. Eine geringe Polarisation lässt sich durch Umrühren beseitigen. Während des Versuches wurde nicht gerührt, doch konnte die Spannung am Schlusse durch Umrühren auf 0,49 erhöht werden. Das Zinkhydroxyd hatte sich diesmal mehr in der Mitte zwischen den beiden Elektroden gebildet und schwebte wie eine Wolke zwischen denselben. Der Überschuss setzte sich wie gewöhnlich zu Boden.

Versuch 3.

Äusserer Widerstand	Zeit	Spannung	
1 Ω	0 Min.	0,27	
	1 „	0,25	
	90 „	0,25	
	3 St.	0,24	
	3 „ 10 M.	0,24	
	3 „ 20 „	0,23	
	3 „ 30 „	0,22	
	3 „ 45 „	0,21	
	4 „ 5 „	0,205	
	4 „ 10 „	0,20	
	4 „ 15 „	0,195	
	4 „ 20 „	0,19	
	4 „ 25 „	0,18	
	4 „ 30 „	0,175	
	4 „ 35 „	0,17	
	4 „ 40 „	0,16	
	4 „ 45 „	0,16	
	4 „ 50 „	0,15	
	4 „ 55 „	0,145	
	5 „	0,14	Mittelwert 0,226.

Steigt nach dem Umrühren auf 0,27

Stromentnahme 67,8 Ampèreminuten.

Fasst man die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass die Spannung des Elementes sich bei derselben Entladestromstärke als recht konstant erweist, doch variiert sie sehr beträchtlich mit der Änderung der letzteren.

Die folgende Zusammenstellung macht dies besonders anschaulich.

Äusserer Widerstand	Mittlere Spannung
170	0,79
10	0,48
1	0,226.

Eine zweite Versuchsreihe wurde wie die eben besprochene ausgeführt. Einzelheiten des Zahlenmaterials seien jedoch übergangen. Die Resultate dieser Serie stimmen mit den oben erörterten innerhalb der Grenzen der Versuchsbedingungen überein. Es ergab sich im Mittel:

Äusserer Widerstand	Spannung a.	b.	Mittel
170	0,717	0,757	0,737
10	0,582	0,605	0,593
1	0,303	0,280	0,290
0,1	0,055	0,040	0,047

Hierbei war a in der Richtung des kleinen zum grossen Widerstand b in umgekehrter Reihenfolge beobachtet worden, um den Einfluss der Kapazität der Kupferoxydplatte gleichzeitig überschlagen zu können. Er erwies sich als unbedeutend.



Um ein Urteil darüber zu erlangen, ob sich das Fällungselement im Verhalten seiner Klemmenspannung bei verschiedener Entladestromstärke von anderen Elementen wesentlich unterscheidet, wurden in gleicher Weise Messungen an einem Cupronelement angestellt. Dieselben sind mit den Mittelwerten obiger Versuchsergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt:

Äusserer Widerstand Ω	Cupronelement E. M. K. in Volt	Fällungselement E. M. K. in Volt	Differenz
170	1,038	0,764	0,274
10	0,918	0,536	0,382
1	0,765	0,258	0,507
0,1	0,288	0,047	0,241

Hiernach verhält sich das Fällungselement im grossen und ganzen dem Cupronelement sehr ähnlich, nur arbeitet letzteres mit konstant höheren elektromotorischen Kräften.

b) Die Elektrodenpotentiale. Um zu entscheiden, ob die Polarisation an der Kathode oder an der Anode ihren Sitz hat, wurde das Element bei Gegenwart einer Hilfselektrode entladen und die Potentiale mit dem Galvanometer gemessen.

Als Hilfselektrode diente $Hg \mid HgCl \mid KCl$ $^1/_1$ Norm.

Das umfangsreiche Zahlenmaterial aufzuführen wäre zu weitläufig. Zur Orientierung seien zwei Tabellen mitgeteilt, die sich auf die beiden Extreme (Entladung durch 1000 Ω und durch 0,1 Ω) beziehen.

Äusserer Widerstand	Zeit Min.	Spannung: *Zn/CuO*	*Cu/Hg*	*Zn/Hg*
1000 Ω	0	0,936	0,149	1,078
	15	0,946	0,161	1,086
	25	0,950	0,168	1,092
	35	0,945	0,166	1,096
	45	0,948	0,169	1,106
	55	0,950	0,170	1,096
	65	0,934	0,167	1,086
	75	0,933	0,170	1,076
	85	0,930	0,171	1,080
	95	0,926	0,168	1,081
	105	0,930	0,166	1,063
	115	0,927	0,163	1,076
	125	0,931	0,170	1,085
	135	0,930	0,160	1,076
	240	0,912	0,160	1,067
	250	0,910	0,171	1,053
	260	0,909	0,173	1,058
	Mittel:	0,927	0,170	1,073

Hieraus berechnet sich für den Potentialsprung *Zn* | *Na Cl*: + 0,525 Volt; für *Cu O* | *Na Cl*: — 0,378 Volt.

Äusserer Widerstand	Zeit Min.	Spannung: *CuO/Zn*	*CuO/Hg*	*Zn/Hg*
$^1/_{10}$ Ω	0	0,054	0,883	0,927
	10	0,054	0,885	0,934
	20	0,054	0,887	0,937
	30	0,066	0,887	0,935
	40	0,079	0,866	0,929
	50	0,066	0,870	0,927
	60	0,057	0,872	0,930
	70	0,066	0,863	0,922
	Mittel:	0,062	0,876	0,930

Hieraus berechnet sich für den Potentialsprung *Zn* | *NaCl* + 0,370; für *Cu* | *NaCl* + 0,316.

In dieser Weise wurden sämtliche Potentiale bei Dauerentladungen durch 1000 Ω, 100 Ω, 10 Ω, 1 Ω und 0,1 Ω der Reihe nach bestimmt.

Die Zusammenstellung aller erhaltenen Mittelwerte ergiebt dann:

Ω	*Zn/CuO*	*Zn/Hg*	*Zn*	*CuO/Hg*	*CuO*
1000	0,927	1,073	+ 0,525	0,170	— 0,378
100	0,848	1,037	+ 0,500	0,235	— 0,302
10	0,452	1,007	+ 0,447	0,565	+ 0,005
1	0,217	0,969	+ 0,409	0,751	+ 0,191
0,1	0,062	0,930	+ 0,370	0,876	+ 0,316

Der wesentliche Abfall der elektromotorischen Kraft befindet sich hiernach an der Anode. Es ist dies bemerkenswert. Man könnte nämlich von vornherein geneigt sein anzunehmen, er würde sich ebenso sehr an der Kathode bemerklich machen. Da die ursprüngliche Lösung bezüglich der Zinkionen nicht definiert ist, so wäre es bei konstanter Diffusion sehr möglich, dass bei starken Stromentnahmen die Lösung um die Kathode sich dermassen mit Zinkionen anfüllt, dass ein starker Potentialabfall hier eintreten müsste.

Eine zweite in ähnlicher Weise durchgeführte Messungsreihe ergab als schliessliche Mittelwerte:

	Zn/CuO	*Zn/Hg*	*Zn*	*CuO/Hg*	*CuO*
50000 (offen)	0,89	1,109	+ 0,549	0,228	— 0,321
1000	0,800	1,104	+ 0,544	0,319	— 0,241
100	0,749	1,080	+ 0,520	0,345	— 0,215
10	0,529	1,037	+ 0,477	0,51	— 0,05
1	0,291	0,999	+ 0,438	0,732	+ 0,172
0,1	0,088	0,924	+ 0,360	0,854	+ 0,29

Die Werte sind im allgemeinen dieselben.

Es sei hervorgehoben, dass der normale Wert des Einzelpotentials von *Zn* gegen eine normale Lösung Zinkionen, der bekanntlich zu 0,46 bestimmt ist, bei etwa 10 Ω äusserem Widerstand mithin bei einer Entladestromstärke von 0,05 Amp. eintritt, während die Werte bei den niederen Strom-

stärken und somit geringeren Konzentrationen an Zinkionen beträchtlich höher liegen. Nach bekannten Methoden lässt sich aus diesen Zahlen die Konzentration der Lösung um die Kathode berechnen.

Wiederum war es wünschenswert, das Verhalten des Fällungselementes mit dem anderen bekannten Elemente vergleichen zu können. Es wurde hierzu abermals ein gleich dimensioniertes Cupronelement benutzt, an welchem die gleichen Messungsreihen ausgeführt wurden. Die schliesslichen Mittelwerte waren:

Cupronelement.

	Zn/CuO	*Zn/Hg*	*Zn*	*CuO/Hg*	*CuO*
30000 (offen)	1,149	1,556	+ 0,996	0,421	— 0,139
1000	1,131	1,545	+ 0,985	0,424	— 0,136
100	1,052	1,537	+ 0,977	0,466	— 0,094
10	1,094	1,512	+ 0,952	0,583	— 0,023
1	0,828	1,463	+ 0,903	0,643	+ 0,083
0,1	0,396	1,376	+ 0,816	0,997	+ 0,437

Es ergiebt sich auch hier, dass die beiden Elemente in sehr ähnlicher Weise arbeiten. Ich führe im folgenden Vergleich für das Fällungselement die mittleren Werte aus den erhaltenen Resultaten an.

Was zunächst die gesamte Spannung der beiden Elemente anlangt, so liegt die des Cupronelementes bei im übrigen gleichen Bedingungen stets höher als die des Fällungselementes. Beide fallen aber bei starker Stromentnahme ziemlich stark ab, das Verhältnis dieses Abfalles ist nicht wesentlich verschieden.

Äusserer Widerstand Ω	Cupronelement E. M. K. in Volt	Fällungselement E. M. K. in Volt	Differenz
30000	1,149	—	—
1000	1,131	0,864	0,267
100	1,052	0,798	0,254
10	—	0,490	—
1	0,828	0,257	0,571
0,1	0,396	0,026	0,376

Es sei hervorgehoben, dass eine Stromentnahme von 1 Amp., wie in den vorstehenden Versuchen geschehen ist, bereits eine Überbeanspruchung einer Cupronplatte von diesen Dimensionen darstellt, die in der Praxis nicht vorkommt.

Das Potential des Zinks gegen die Lösung liegt beim Cupronelement durchgängig höher als beim Fällungselement. Beide fallen bei sehr starken Stromentnahmen ab und zwar in konstantem Verhältnis.

Äusserer Widerstand Ω	Cupronelement *Zn*/Lösung Volt	Fällungselement *Zn*/Lösung Volt	Differenz
30000	+ 0,996	+ 0,549	0,447
1000	+ 0,985	+ 0,539	0,446
100	+ 0,977	+ 0,510	0,467
10	+ 0,952	+ 0,462	0,490
1	+ 0,903	+ 0,423	0,480
0,1	+ 0,816	+ 0,365	0,451

Die Natronlauge drückt also die Zinkionenkonzentration im Cupronelement zwar konstant herab, doch verhält sich die Änderung der Konzentration in der elektrischen Doppelschicht mit steigender Stromstärke gerade wie diejenige im Fällungselement.

Das Potential der Cupronplatte gegen die Lösung zeigt bei beiden Elementen einen etwas abweichenden Verlauf.

Äusserer Widerstand Ω	Cupronelement *CuO*-Lösung Volt	Fällungselement *CuO*-Lösung Volt
30000	— 0,139	—
1000	— 0,136	— 0,309
100	— 0,094	— 0,258
10	— 0,023	— 0,022
1	+ 0,083	+ 0,181
0,1	+ 0,437	+ 0,303

Nur bei ganz starken Stromentnahmen werden die Zahlen nahezu gleich, in einem Zustand, in welchem an der Platte offenbar irgend eine Polarisation auftritt. Hingegen zeigt sich bei Entnahme schwacher Ströme die Cupronplatte im Fällungselement derjenigen im Cupronelement überlegen. Bei starken Strömen wird das Potential der Cupronplatte bei beiden positiv.

Welchen Einfluss hat nun die Konzentration der Natronlauge auf das Potential der Cupronplatte? Die Messung der Kette

$CuO \mid NaOH \mid KCl\ ^1/_1$ normal $\mid HgCl \mid Hg$

ergab:

NaOH	*CuO/Hg*	*CuO*
$^5/_1$ Normal	0,374	— 0,186
$^1/_1$	0,233	— 0,321
$^1/_{10}$	0,171	— 0,389
$^1/_{100}$	0,163	— 0,397
$^1/_{1000}$	0,153	— 0,407

In der That ist das Potential der Cupronplatten gegen sehr verdünnte Natronlauge von der Grössenordnung des beobachteten Potentials bei den Fällungselementen bei sehr geringer Stromentnahme. Es beträgt dort bei Entladung durch 100—1000 Ω — 0,258 bis — 0,309. Bei diesen Entladungen



kann somit die Konzentration der Natronlauge um die Cupronelektrode herum $^1/_1$ Normal werden. Bei der Entladung des Elementes durch 10 Ω müsste sie jedoch bereits weit über 5 fach Normal sein und es rührt hier der Abfall von den enormen Konzentrationen von Natronlauge her, die sich bei der Entladung an der Grenzschicht ausbilden. Bei der Entnahme von ganz starken Strömen tritt aber noch eine andere Reaktion auf.

Das beobachtete Potential nähert sich dann nämlich dem Werte von Wasserstoff gegen eine Alkalilösung. Derselbe ist für eine normale Lösung von Alkali + 0,52. Zwar erhöht er sich für eine 5 fach normale Lösung noch etwa auf 0,55, jedoch ergiebt sich nach Abzug von 0,186 die Zahl 0,364, welche in der That der gefundenen entspricht. Es ist somit wahrscheinlich, dass bei derartigen Inanspruchnahmen der Cupronplatten diese sich oberflächlich mit Wasserstoff belädt, und sich ähnlich wie eine Akkumulatorplatte bei zu hohen Entladungsstromstärken verhält.

Andere Fällungselemente.

Nach voranstehenden Prinzipien lassen sich auch andere Fällungselemente zusammenstellen. Es ergeben sich z. B. folgende elektromotorische Kräfte:

Kadmiumelement . . .	0,632 Volt
Eisen	0,297 „
Magnesium	1,528 „

und man erhält aus allen diesen die entsprechenden Hydroxyde niedergeschlagen.

Schluss.

Im allgemeinen ist über die Fällungselemente zu bemerken, dass dieselben bei geringen Stromentnahmen bis 0,5 Amp./100 cm^2 recht gut funktionieren. Vom Standpunkte mit anderen Typen dort wo diese gebraucht werden in Konkurrenz zu treten, werden sie weniger Interesse beanspruchen. Angenehm ist freilich das Operieren mit neutralen Lösungen, wie Kochsalz oder Kaliumchlorid, die sich auch durch Billigkeit auszeichnen. Doch wiegt dies kaum den Nachteil der geringeren elektromotorischen Kräfte, sowie der öfteren Entleerung des Hydroxydschlammes auf. Hingegen stehen die Fällungselemente vielleicht in Beziehung zur Frage der Erzeugung elektrischer Energie aus Kohle. Nernst hat gelegentlich geäussert:*) „dass man vielleicht darauf hinarbeiten könnte, die chemische Energie der Kohle in andersartige chemische Energie zu transformieren und diese in solcher Form zu gewinnen, dass man dieselbe unmittelbar elektromotorisch nutzbar machen kann. Es würde sich dann nur noch um einen reversiblen Vorgang handeln, bei welchem der Elektrolyt durch Kohle reduzierbar wäre."

Bei den Fällungselementen sind einige dieser Bedingungen erfüllt. Man gewinnt das Metalloxyd wieder (allerdings als Hydroxyd!) und könnte dieses durch Reduktion mit Kohle stets wieder in Metall verwandeln.

*) Bericht über die 1. Jahresvers. d. d. elektroch. Ges. S. 29.



DIE VERARBEITUNG DES ELEKTROLYTEN IN AMERIKANISCHEN KUPFERWERKEN.

Von *Titus Ulke* für die Zeitschrift für Elektrochemie geschrieben.



Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass der Elektrolyt oder die Lösung der Kupferraffinerien nach mehrmonatlichem Gebrauche sich mehr oder weniger sättigt mit Verunreinigungen, die von dem Anodenkupfer herstammen.

Diese Verunreinigungen, wenn man sie nicht rechtzeitig entfernt, schlagen sich teilweise auf den Kathoden nieder, und machen die letzteren unbrauchbar für die Leitungsdrahtfabrikation. Deshalb allein ist es schon nötig, den Elektrolyten möglichst rein zu halten, oder die Lösung zeitweilig zu erneuern.

Fernerhin, wegen der chemischen Lösung des Kupfers durch den sauern Elektrolyten, geht mehr Kupfer von den Elektrolyten in die Flüssigkeit über, als auf elektrischem Wege auf der Kathode niedergeschlagen wird, so dass die Lösung sich allmählich mit Kupfervitriol anreichert. Diese Reaktion erklärt Rössler dadurch, dass unter gewissen Bedingungen metallisches Kupfer saure Kupfervitriollösungen reduziert und schwefelsaures Kupferoxydul bildet, welches später durch die Luft zu schwefelsaurem Oxyd oxydiert wird. Um so mehr Kupfer wird gelöst, je geringer die Stromdichte und je rascher



der Kreislauf ist, je mehr also die Lauge mit der Luft in Berührung kommt.

Schliesslich verursacht auch die Verdunstung des Wassers der erhitzten Laugen eine Konzentration derselben an Kupfervitriol, welches man endlich wiedergewinnen muss. Um die obigen Schwierigkeiten zu überwinden, hat man verschiedene Methoden vorgeschlagen. Diese begreifen entweder die gänzliche oder teilweise Reinigung der Laugen, d. h. die Befreiung derselben hauptsächlich von Arsen, Antimon und etwaigem Überschusse an Eisenverbindungen, worauf gewöhnlich die gereinigte Lösung wieder benutzt wird, oder die Methoden bezwecken die Gewinnung von Kupfervitriol und anderen Verbindungen aus einem Teile der unreinen Lauge, welchen Teil der Lösung man vorher durch frischen Elektrolyt in der Hauptzirkulation ersetzt. Der Beschreibung der einzelnen Methoden wollen wir nun eine aus Borchers' „Elektrometallurgie“ entnommene Betrachtung der chemischen Vorgänge vorausschicken.

Keiner wird bestreiten, dass je gründlicher die Kenntnis des Raffineurs von dem Verhalten der Elemente unter verschiedenen Umständen ist, desto eher es ihm ermöglicht sein wird, Mittel zu finden, um die schädlichen Elemente zu entfernen. Unglücklicherweise ist unsere Kenntnis der komplizierten Reaktionen, welche in dem Kupferraffinierungsprozess auftreten, noch sehr beschränkt und basiert fast gänzlich auf Kiliani's und Hampe's Untersuchungen.

Man hat noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob das Arsen in den Anoden hauptsächlich als Metall oder als Arsenat vorhanden ist. Ist es als Metall zugegen, so geht es während der Elektrolyse als arsenige Säure in Lösung, aber Arsen schlägt sich auf der Kathode nicht nieder, bis die Lösung mit arseniger Säure gesättigt ist. Das als Arsensäure an Kupferoxydul und andere Oxyde gebundene Arsen geht, da diese Verbindungen die Elektricität nicht leiten, in neutraler Lösung vollständig in den Schlamm; in saurer dagegen wird es allmählich sekundär als Arsensäure in die Lauge übergeführt, natürlich um so weniger, je schneller man die Einwirkung der Säure unterbricht, d. h. je öfter die Anoden ausserhalb des Bades vom Schlamme gereinigt werden. In neutraler Lösung wird der Kupferniederschlag arsenhaltig, in saurer nur dann, wenn sie verhältnismässig arm an Kupfer geworden ist.

Antimon, in der Anode als Metall anwesend, geht teils in die Lösung, aus welcher es bei längerem Stehen wieder teilweise ausfällt, teils bleibt es als basisches Sulfat auf der Anode. Wegen der sekundären Wirkung der freien Schwefelsäure bildet sich auch Antimonsäure. Das Antimon geht, selbst wenn die Lauge damit gesättigt ist und sich in der Flüssigkeit schon basisches Salz ausscheidet, nicht in den Niederschlag über, so lange die Lauge hinsichtlich des Kupfer- und Säuregehaltes noch annähernd der Normalzusammensetzung (5—6 % freie Schwefelsäure und 15—20 % Vitriol) entspricht; höchstens kann sich auf der Kathode etwas basisches Salz mechanisch ablagern, wobei sich dann ein schwarzer, Kupfer und Antimon enthaltender Schwamm auflagert. Ist die Lauge annähernd oder ganz neutral geworden, so wird neben Kupfer noch Antimon niedergeschlagen, und der Niederschlag selbst erscheint fahl und spröde, oft durch lange, nadelförmige Auswüchse charakterisiert. Auch in dem Falle, wenn die Lauge bedeutend an Kupfer ärmer geworden sein sollte, vermag selbst der normale Säuregehalt nicht zu verhindern, dass Antimon mit gefällt wird.

Eisen in der Anode wird durch den Strom vor dem Kupfer gelöst, und bildet schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich später unter dem Einflusse der Luft teilweise in Oxydsalz verwandelt. An der Anode selbst erscheint Oxydsalz erst bei sehr hohen Stromdichten, etwa 1300 Ampère auf 1 qm, wobei auch schon Sauerstoff und freie Säure auftritt.

Enthält die Lösung in 1 l nur noch 2 g Kupfer, während der Rest des Normalgehaltes durch Eisen ersetzt ist, so tritt bereits Knospenbildung auf.

Kupfer aus einer neutralen Lösung, auch wenn diese sonst chemisch rein ist, durch einen schwachen Strom gefällt, ist gewöhnlich so spröde, dass es sich im Mörser leicht pulverisiren lässt. Es rührt dies von einem Kupferoxydulgehalte her. (Natürlicherweise bewirkt die Neutralisation der Lauge auch eine Vergrösserung ihres Leitungswiderstandes, so dass er z. B. von 0,1 bis auf 0,25 Volt, bei 5 cm Elektrodenentfernung, steigt.) Ein schwacher Strom vermag nicht das Kupfersulfat vollständig in Cu und SO_4 zu zerlegen, sondern es fällt ein bestimmter Anteil von Kupferoxyd mit nieder, welcher um so geringer ausfällt, je grösser die Stromdichte wird, bis zu einer bestimmten Grenze, bei welcher reines Kupfer fällt. In saurer Lauge



wird dieses Kupferoxydul sekundär wieder zersetzt, in neutraler dagegen bleibt es auf der Kathode sitzen. Der Grund, weshalb gewisse Metallurgen schlechtes Kupfer mit einem grünen Elektrolyten verbinden und gutes Kupfer aus derselben Lösung erhalten, sobald die Farbe ins Blaue übergeht, ist vielleicht auf die Roessler'sche Reaktion zurückzuführen. Es mag hier betont werden, dass, je lebhafter die Bewegung der Lösung, desto reiner, fein krystallinischer und geschmeidiger das Kupfer wird, auch in ganz reiner Lauge und bei richtiger Befolgung der sonstigen Normalverhältnisse.

Den Einfluss des Tellurs, welches häufig als Tellurkupfer in gewissen Kupfersorten vorhanden ist, sowie den Einfluss von bestimmten anderen Körpern auf die Reinheit des niedergeschlagenen Kupfers hat man nicht genügend studiert, so dass noch viel zu thun ist auf diesem interessanten Gebiete.

Die folgende Methode der Elektrolytenverarbeitung wird mit Vorteil in der grossen Kupferhütte zu Baltimore benutzt. Sie besteht darin, dass man periodisch einen berechneten Teil — etwa $^1/_5$ — der Hauptlösung abzieht, um ihn auf Kupfervitriol zu verarbeiten, während man inzwischen diesen Teil durch eine frische reine Lösung ersetzt, um den Prozentgehalt der Hauptlösung an Verunreinigungen unter gewissen Grenzen zu halten. Die Zusammensetzung der Lösung, Stromstärke und übrigen Raffinierungsfaktoren sucht man möglichst konstant zu halten, um gleichmässig zusammengesetztes Kupfer zu gewinnen und um einen guten Marktpreis dafür zu erzielen. Der erhaltene Kupfervitriol wird mit Profit an die Western Union Telegraph Company verkauft und die Mutterlauge behandelt man schliesslich mit Eisenabfällen, um daraus die letzten Reste des Kupfers (2 — 3 $^0/_0$) zu fällen.

Ein ähnliches Verfahren ist auf der Balbach Hütte zu Newark im Betriebe. Dort geschieht die Reiniguug in der Weise, dass man periodisch einen Teil der Laugen abzieht, daraus die Sulfate des Kupfers, Eisens und Nickels krystallisiert, worauf Abkochen der Mutterlauge folgt, um dabei arsenige Säure und Schwefelsäure zu gewinnen. Sollte der Elektrolyt antimonreich sein, so setzt sich, nach Tuhm, ein Teil desselben als ein grauer Niederschlag von Antimon oder antimoniger Säure in den Abführungströgen ab.

Methoden, die auf der direkten Gewinnung von Kupfer aus den unreinen Elektrolyten durch „Cementation" oder Fällung mit Eisen beruhten, ergaben keine guten Erfolge, hauptsächlich weil zu viel schlecht verkäuflicher Eisenvitriol dabei erhalten würde.

In dem elektrolytischen Werke der Gebrüder Guggenheim zu Perth Amboy ist heute oder war vor kurzem ein Prozess in Anwendung, welcher auf der Ansicht beruhte, dass ein grosser Theil des in schlechtem Kathodenkupfer vorhandenen Arsens, Antimons und Silbers, nicht elektrolytisch, sondern einfach mechanisch auf die rauhen Kathoden niedergeschlagen würde. Dieser Fall soll besonders auftreten, wenn man starke Ströme oder trübe Lösungen, die suspendierte Verunreigungen enthalten, benutzt. Der Vortheil einer raschen Klärung des Elektrolyten ist demnach ersichtlich. Um diesen Zweck zu erreichen, führte man eine Verbesserung der Zirkulationsmethode von K. und H. Borchers ein. Sie begreift das Einblasen von Luft unter drei oder vier Pfund (0,2 — 0,25 Atm.) Druck in die Lauge vermittelst Bleiröhren in der Weise, dass die vom unteren Teile des Elektrolysiergefässes angesogene Lösung durch die Öffnungen einer oben angebrachten Röhre in das Gefäss wieder zurückfliesst und so weiter. Der Elektrolyt wird dabei dem oxydierenden Einflusse der Luft ausgesetzt, wobei man behauptet, dass die Lösung gewisser Unreinigkeiten bewirkt und die Lauge geklärt wird. Zuerst wurde die Wichtigkeit des neuen Systems sehr übertrieben, besonders in Bezug auf die Wegschaffung des Arsens; ja, man glaubte sogar, dass das neue Verfahren die alte Weise der Laugenzirkulation vollständig ersetzen könne. Obwohl solche Behauptungen sich nicht als stichhaltrg bewiesen, so bleibt doch die Thatsache übrig, dass man durch Luftzirkulation, verstärkt während zwei oder drei Stunden des Tages durch die alte Zirkulationsweise, die besten Resultate erhält.

Die Gewinnung des Kupfervitriols aus der unreinen Lauge geschieht zu Perth Amboy auf folgende Weise: Die Lösung wird zuerst in mit Blei ausgekleidete Bottiche gebracht und mit Kupferabfällen in der Gegenwart von Luft und Dampf gekocht, um die freie Säure abzustumpfen und den Kupfergehalt der Lösung zu steigern. Man pumpt dann die Lösung nach den Krystallisationsgefässen und erhält dort Kupfervitriol, in dem man dieses Salz sich auf eingehängten Bleibändern auskrystallisieren lässt.

Die abgehobene Mutterlauge enthält nun fast das ganze Arsen und Antimon, das sich ursprünglich



in der Lösung befand, neben einigen Prozenten Kupfer. Dieses Kupfer fällt man aus der Mutterlauge vermittelst Eisenplatten. Das Eisen schlägt zuerst das Kupfer nieder und dann das Arsen, so dass ein schwarzer Niederschlag zuletzt erhalten wird, der bis 60 % Arsen enthält. Das durch Eisen gefällte Produkt kann man entweder auf unreines Kupfer verarbeiten, oder zur Herstellung von Arsenverbindungen, wie Scheele's Grün, pariser Grün und arseniger Säuren benutzen.

In der Chicagoer Kupferaffinerie konzentriert man die bei der Hauptvitriolgewinnung erhaltene Mutterlauge durch Abdampfen, bis ein Krystallgemisch von Kupfervitriol und arseniger Säure auskrystallisiert; dann löst man dieses Gemisch in gerade genügendem Wasser, um das schwefelsaure Kupfer, aber nicht die arsenige Säure zu lösen, benutzt die so erhaltene Kupfervitriollauge weiter und verarbeitet die Endlauge auf Schwefelsäure.

Betrachten wir nun die eigentlichen Reinigungsverfahren, das heisst die Methoden, welche auf der direkten Wegschaffung des Arsens, Antimons oder Eisens, oder von mehreren dieser Elemente zugleich aus dem Elektrolyten beruhen. Mindestens fünf Verfahren sind bekannt, wovon die ersten drei: 1. Kochen der Lauge mit Metazinnsäure, 2. Filtration der Lösung durch eine Schicht von Kupferoxydul, und 3. Oxydation derselben mit eingeblasener Luft, sowie Kombinationen dieser Methoden, keine besonders guten Erfolge ergaben.

Das Legieren des Anodenkupfers mit Zinn, in dem Verhältnis von 25 Pfund Zinn auf 10 Tonnen Kupfer, sollte die Reinigung der Lösung dadurch bewirken, dass das Zinn arsensaures Kupfer zu arsenigsaurem reduziert und mit letzterem eine unlösliche Verbindung eingeht und die Fällung des Arsens auf den Kathoden so verhindere. Betriebsresultate in der Chicago Hütte erwiesen aber, dass dieses Verfahren, obwohl es die Kathoden glatter und geschmeidiger macht, nur lohnenswert ist in dem Falle, dass die Lösung sehr viel Arsen enthält.

Man glaubt, dass der Reinigungsprozess zu Anaconda darin besteht, dass die unreine Lauge wiederholte Male durch eine Schicht von oxydiertem Kupfer geführt wird, wobei Antimon und Wismut teilweise gefällt werden, und in der Oxydation der jetzt fast neutralen und mit Kupfer gesättigten Lösung vermittelst Luft, welche die teilweise Fällung des Eisens etc. bewirken soll. Leider fehlen uns genaue Angaben über dies Verfahren.

Einer der besten Prozesse der Laugenreinigung besteht in der Behandlung der Lauge in besondern Elektrolysierzellen, worin die Verunreinigungen (Arsen und Antimon hauptsächlich) auf Kupferkathoden gegenüber Bleianoden ausgefällt werden, mittels eines Stromes, der nicht stark genug ist, aus der Lösung Eisen niederzuschlagen, aber der das Kupfer, Arsen und Antimon abscheidet. Wo Wasserkräfte zur Verfügung stehen, wie zu Great Falls, Montana, ist der Kostenpunkt des Stromes nicht hoch, und kann man mit Vorteil sogar Ströme von 300 Ampère Durchschnittsstärke per qm zur Fällung des Kupfers, selbst im gewöhnlichen Betriebe mit Kupferanoden, verwenden. Die so von Arsen und Antimon befreite schwefelsäurereiche Lösung wird nun auf die Normalzsammensetzung durch Zusätze von Wasser und Vitriol geführt und als gewöhnlicher Elektrolyt weiter benutzt, bis die Lösung endlich sich so mit Eisensalzen sättigt, dass es am zweckmässigsten erscheint, die Eisensalze abzuscheiden oder die Lösung zur Verarbeitung auf Kupfervitriol abzuliefern. Der obige Prozess begreift, wie gesagt, zuerst die Fällung der Hauptverunreinigungen. Diese Fällung unternimmt man in gedeckten, mit Blei ausgefütterten Elektrolysierzellen, von denen 12 (drei Gruppen von je vier Zellen) auf etwa 280 Raffinierungsbäder vorhanden sind. Die Kathoden sind etwa $^1/_{10}$ Zoll dick, 3 Fuss hoch und 2 Fuss breit, während die Anoden Bleiplatten von derselben Grösse sind, die man an die kupfernen Tragstangen anschweisst. Die gefällten Metalle bleiben teilweise auf den Kathoden hängen, teilweise fallen sie zu Boden. Die Zellen werden jeden zweiten Monat vom angesammelten Metallschlamm gereinigt.

Der letztere enthält 40—60 % Kupfer und wird in einer Konverterbirne oder in einem Raffinierungsofen aufgearbeitet. Wenn die Kathoden sehr dick mit Verunreinigungen bedeckt sind oder sich sonst untauglich zeigen, werden sie eingeschmolzen und auf „cake copper“ oder andere Kupfersorten verarbeitet, in welchen ein Arsen- oder Antimongehalt unschädlich, ja sogar von direktem Vorteil ist, indem er die Verflüssigung gewisser Legierungen erleichtert. Die oben gereinigte und auf die normale Zusammensetzung gebrachte Lösung wird nun in die Raffinierungszellen geführt und weiter benutzt, bis die Eisensalze in der Lauge sich so stark ansammeln, dass die Kathoden rauh werden oder sich schwärzen. Nur in diesem Falle verarbeitet man die Lösung auf Kupfervitriol und



hält so die Produktion desselben herunter, — ein Vorteil, da Kupfervitriol, mindestens im Westen der Vereinigten Staaten, oft schlecht verkäuflich ist.

Die Betrachtung aller der beschriebenen Verfahren führt zu dem Schlusse, dass man bei der elektrolysischen Raffination des Kupfers noch nicht die Kupfervitriolfabrikation und die dazu nötigen grossen und oft lästigen Anlagen ganz umgehen kann. Höchstens kann man durch die Einführung der obigen Verfahren die Grösse der nötigen Krystallisationsanlagen vermindern, und dadurch die Gesamtkosten der elektrolytischen Kupferraffinierung bedeutend herabbringen.



STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE TRENNUNG VON KUPFER UND SILBER, KUPFER UND QUECKSILBER UND KUPFER UND ARSEN.

Von *N. Revay*.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.)



Die ersten zielbewussten Versuche, eine elektrolytische Trennung der Metalle durch Anwendung geeigneter Zersetzungsspannungen herbeizuführen, rühren von Freudenberg her (Zeitschr. phys. Chem. **12**, 97). Leider sind die Angaben dieses Autors nicht immer präzis genug, um eine direkte Übertragung seiner Methoden in die Praxis zu gestatten. Es war daher von Interesse, einige der wichtigeren Trennungen einer Nachprüfung zu unterziehen.

In dem Rahmen dieser Arbeit sollen besonders die Trennungen des Kupfers von *Ag*, *Hg* und *As* durchgeprüft werden.

Die Potentialdifferenzen dieser Metalle gegen ihre normalen Lösungen wurden von B. Neumann (Ztschf. f. ph. Chem. **14**, 229) gemessen. Die auf den vorliegenden Fall bezügl. Zahlen sind folgende:

	Sulfate	Chloride	Nitrate	Acetate
Cu	— 0,515		— 0,615	— 0,580
As		— 0,550		
Hg	— 0,980		— 1,028	
Ag	— 0,974		— 1,055	0,991.

Der Wert für Arsen ist nicht direkt mit dem des Kupfers vergleichbar, da seine Lösung freie Säure enthält und man die Menge der in ihr enthaltenen Ionen nicht ohne weiteres berechnen kann. Doch für Quecksilber und Silber sind diese Zahlen im Vergleich zu Kupfer gut anwendbar.

Die Differenzen der Potentiale gegeneinander sind die folgenden:

	Sulfat	Nitrat	Acetat
Cu — Hg	+ 0,465	0,413	—
Cu — Ag	0,459	0,440	0,411.

In beiden Fällen ist demnach eine Differenz der Zersetzungsspannungen von annähernd 0,45 Volt zu erwarten. Die Trennung dieser Metalle muss also ohne Schwierigkeit durchführbar sein.

Als Zersetzungszellen benutzte ich die von Classen empfohlenen und im hiesigen Laboratorium durchweg gebräuchlichen Platinschalen mit durchlöcherten Anodenplatten. Die Schalen waren alle mattiert, um ein besseres Haften des Metalles und besonders des Quecksilbers zu erzielen. (Classen.)

1. Trennung des Silbers vom Kupfer.

Wie wir aus den Neumann'schen Zahlen ersehen, ist die Potentialdifferenz des Silbers geringer als die des Kupfers gegen entsprechende Lösungen. Die Trennung beider Metalle wird daher in einer Ausfällung des Silbers aus der gemeinschaftlichen Lösung bestehen, indem ja dem Salze desselben die kleinere Zersetzungsspannung zukommt. Bei der Wahl einer geeigneten Methode haben wir unser Augenmerk nun in erster Linie darauf zu richten, dass die Fällung des Silbers glatt vor sich geht, die auf das Kupfer zu nehmenden Rücksichten stehen erst in zweiter Linie.

Die Silberabscheidung nimmt man entweder aus saurer Lösung oder aus der Lösung des komplexen Cyankalium-Cyansilbersalzes vor.

A. Fällung aus saurer Lösung.

Die Zersetzungsspannungen der salpetersauren Lösung können ungefähr berechnet werden, da die Einzelpotentiale der Elektroden bekannt sind. Nach den Messungen von Neumann ist:

Ag gegen normale Lösung von $AgNO_3$ — 1,06 Volt. Wenn freie Salpetersäure zugegen ist, so wird dadurch die Dissoziation des $AgNO_3$ herabgesetzt,



also die Konzentration der Silberionen vermindert und mithin das Potential erhöht.

Das Potential einer mit Sauerstoff beladenen Platinplatte beträgt (bei Abscheidung von *OH*-Ionen)

$$-1{,}96 \text{ Volt.}$$

Die Spannung ist in Summa also ungefähr:

$$-1{,}06 + 1{,}96 = 0{,}9 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert kann natürlich nur auf angenäherte Zuverlässigkeit Anspruch machen, weil die Einzelpotentiale eben der nötigen Sicherheit entbehren. In Wahrheit dürfte die Zersetzungsspannung etwas höher liegen. Für eine neutrale Silbernitratlösung bestimmte Leblanc experimentell die Polarisation $= 0{,}7$ Volt.

Eine Berechnung der Zersetzungsspannung aus den Daten meiner Versuche ergab folgendes: Wenn Z die gesuchte Spannung, W der innere Widerstand der Zelle ist, so liefern die Versuche 3) und 4) die Beziehungen:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}3 - Z = 0{,}02\ W \\ 1{,}4 - Z = 0{,}025\ W \end{array}\right\} \begin{array}{l} W = 20\,\Omega \\ Z = 0{,}9 \text{ Volt} \end{array}$$

Das Resultat entspricht obiger Berechnung über Erwarten gut.

In analoger Weise erhalten wir für die salpetersaure Lösung des Kupfers eine Polarisation von

$$-0{,}62 + 1{,}96 = 1{,}34 \text{ Volt.}$$

Auch dieser Wert dürfte aus analogen Gründen wie beim Silbernitrat zu niedrig sein.

Wir werden also demnach bei der Trennung beider Metalle aus salpetersaurer Lösung mit Zersetzungsspannungen zwischen 0,9 und 1,34 Volt arbeiten müssen.

Kiliani giebt an, dass er Spannungen von 1,17 — 1,2 Volt benutzt habe, Freudenberg ist jedoch bis zu 1,3 — 1,4 Volt hinaufgegangen, ohne Abscheidung von Kupfer neben dem Silber zu beobachten. Auch ich konnte eine Spannung von 1,3 — 1,4 Volt anwenden, ohne sichtbare Spuren von Kupfer mit auszufällen. Es bestätigt dies die Vermutung, dass die Polarisation des Kupfernitrats höher liegt, als 1,34 Volt.

Bei den ersten Versuchen befolgte ich die von Freudenberg angegebenen Bedingungen, indem ich bei einer Spannung von 1,3 — 1,4 Volt arbeitete. Doch kurz nach dem Beginnen der Elektrolyse konnte auf der ganzen Oberfläche der als Kathode dienenden Schale das Auftreten des Silbers in durchweg schwammiger Beschaffenheit beobachtet werden. Trotzdem der Niederschlag schwammig war, also für elektrolytische Bestimmung des Silbers nicht geeignet, führte ich die Trennung soweit durch, bis alles Silber ausgeschieden war. Beim Auswaschen ohne Stromunterbrechung lösten sich die einzelnen Silberteilchen los und konnten daher in dieser Form nicht gewogen werden. Bei diesen Versuchen variierte ich den Säuregehalt, doch wurden weder bei stärkerer noch bei schwächerer Säurekonzentration günstigere Resultate erhalten.

In der Hoffnung, dass vielleicht eine Erhöhung der Temperatur für die Form des abgeschiedenen Silbers von Vorteil sein könnte, erwärmte ich bei den folgenden Versuchen den Elektrolyt auf verschiedene Temperaturen. Thatsächlich beschleunigte die Erwärmung einerseits die *Ag*-Ausscheidung, andererseits begünstigte sie die Brauchbarkeit derselben insofern, dass der schwammige Anwuchs während des Abhebens fest hielt und selbst beim weiteren Waschen bei genügender Vorsicht nicht losgerissen wurde.

Die dendritische Ausscheidung des Silbers fand in allen Fällen statt und zwar gewöhnlich als ein $^1/_2$ cm breiter Streifen, zumeist oberhalb der Anodenplatte, d. h. also an den Stellen, wo die Stromlinien am dichtesten waren, wie dies nebenstehende Skizze veranschaulichen kann.

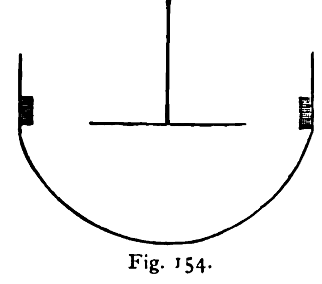


Fig. 154.

Den Zusatz an Säure variierte ich auch hierbei von 3 — 5 ccm NHO_3 von 12° Bé., ohne einen Einfluss des Säuregehaltes zu konstatieren.

Als bemerkenswerte Beobachtung während des Ganges der Elektrolyse ist das Auftreten von Silbersuperoxyd (Ag_2O_2) auf der Anode zu erwähnen und zwar in feinen von dem Umfange der Anode ausschiessenden Nadeln. Das Auftreten des Ag_2O_2 ist so zu erklären, dass die Lösung an der Anode alkalisch wird, indem *OH*-Ionen sekundär gebildet werden. Diese scheiden $Ag(OH)$ aus, welches durch ebenfalls gebildetes H_2O_2 zu Ag_2O_2 oxydiert wird. Die Dauer dieses Superoxydniederschlages ist keine lange, indem derselbe sich auflöst, wenn aus der Lösung mehr Säure freigemacht wird. Wurde die Lösung von vornherein stärker angesäuert, so war die Superoxydbildung überhaupt geringer.

Einige der Silber-Abscheidungen wurden gewogen und gaben gute Resultate.



Nr.	Angewandt $Ag\,NO_3$	Gefund. Ag	Gefund. % Ag	Volt	Amp.	Temp. °C.	Dauer
1.	0,2489	0,1579	63,43	1,30	0,02	gew.	Nacht
2.	0,3756	0,2383	63,47	1,35	0,02	60	8 St.
3.	0,4624	0,2934	63,45	1,40	0,025	40	5½ „
4.	0,5032	0,3278	63,35	1,30	0,02	40	14 „

Das Kupfer habe ich in Mengen von 0,2 bis 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5$ aq. angewendet, aber nicht besonders bestimmt.

Meine Resultate lassen sich also dahin zusammenfassen, dass die Trennung des Silbers und Kupfers aus salpetersaurer Lösung wohl möglich ist unter Anwendung von Spannungen bis zu 1,4 Volt. Um einen gut haftenden, wenn auch nicht durchweg glatten, Silberniederschlag zu erhalten, empfiehlt es sich auf etwa 70° zu erwärmen. Zur Vermeidung der Superoxydbildung muss die Lösung gleich von vornherein stark angesäuert werden.

B. Fällung aus Cyankalium-Lösung.

Die Trennung des Silbers vom Kupfer aus Cyankalium-Lösung wurde zuerst von Smith und Fränkel ausgeführt. Heydenreich konnte die befriedigenden Ergebnisse derselben bestätigen. Auch von Freudenberg wurde diese Methode zur Trennung beider Metalle empfohlen.

Die elektromotorische Gegenkraft der Kette ist nicht in so einfacher Weise zu berechnen wie im vorigen Falle, weil die Menge der Silberionen und mit ihr das Potential der Silberelektrode gegen die Lösung sehr stark variabel ist mit der Konzentration des Silbersalzes und des Cyankaliums. Von Zengelis (Ztschr. phys. Chem. XII, 305) sind diese Potentiale für eine Reihe von Konzentrationen gemessen; die Werte schwanken zwischen — 0,062 und — 0,776 Volt, also um etwa 0,7 Volt.

Wir können jedoch folgendes ganz im allgemeinen voraussagen:

1. Die Polarisation wird grösser sein als im vorigen Falle, weil die Menge der Silberionen sehr viel kleiner ist.

2. Sie wird um so grösser sein, je weniger Silber bei sonst gleicher Zusammensetzung der Lösung vorhanden ist (wie durch die Tabelle von Zengelis bestätigt wird).

3. Sie wird kleiner sein als unter analogen Verhältnissen für das entsprechende Kupfersalz.

4. Ausserdem wird sich die Zersetzungsspannung bei den Versuchen fortwährend ändern, und zwar zunehmen, da ja Silber ausfällt.

Freudenberg giebt an, dass die Silberausscheidung bei 1,7 — 1,8 Volt beginnt, diejenige des Kupfers jedoch noch nicht bei 2,3 — 2,4 Volt, so dass letztere Spannung zur Trennung empfohlen wird, ja sogar höhere Spannungen hält er für möglich, will sie nur vermeiden wegen der Paracyanbildung.

Aus den Versuchen von Heydenreich (Classen: „Elektrolyse" IV. Aufl. S. 229) berechnen sich die folgenden Spannungen Z, wenn W der innere Widerstand der Zelle ist.

$$1{,}2 - Z = 0{,}07\ W$$
$$1{,}0 - Z = 0{,}03\ W$$
$$W = 5\ \Omega$$
$$Z = 0{,}85 \text{ Volt.}$$

$$1{,}3 - Z = 0{,}19\ W$$
$$1{,}2 - Z = 0{,}08\ W$$
$$W = 0{,}9\ \Omega$$
$$Z = 1{,}13 \text{ Volt.}$$

Dieselben sind also wesentlich niedriger, als bei Freudenberg. Auch meine Versuche zeigen, dass unter Umständen schon bei 1,2 Volt Silber ausgeschieden wird. Einige berechnete Zersetzungsspannungen sind folgende:

Versuch 1) 2)
$$1{,}75 - Z = 0{,}03\ W$$
$$1{,}65 - Z = 0{,}02\ W$$
$$W = 10\ \Omega$$
$$Z = 1{,}45 \text{ Volt.}$$

Versuch 6) 5)
$$1{,}75 - Z = 0{,}03\ W$$
$$1{,}60 - Z = 0{,}02\ W$$
$$W = 15\ \Omega$$
$$Z = 1{,}3 \text{ Volt.}$$

Versuch 3) 4)
$$1{,}70 - Z = 0{,}06\ W$$
$$1{,}80 - Z = 0{,}07\ W$$
$$W = 10\ \Omega$$
$$Z = 1{,}64 \text{ Volt.}$$

Die Spannung ist also sehr variabel mit den Konzentrationsverhältnissen und der Zeitdauer des Versuchs, durchweg aber kleiner als von Freudenberg angegeben wird. Auch die Polarisation des Kupfers war eine kleinere, als sie Freudenberg angegeben, indem ich bei dem Versuche 4) bei 1,8 Volt bereits Kupfer-Ausscheidung erhielt.

Die Differenz gegen die Werte von Freudenberg rührt wahrscheinlich daher, dass ich mehr Silber in Lösung hatte (resp. auch Cu). Genau dieselben Versuchsbedingungen, wie Freudenberg einzuhalten, war mir nicht möglich, da Freudenberg keine Kon-

zentrationsangaben macht. Würden die Metalle in kleineren Mengen genommen, so könnten auch seine Zahlen erreicht werden, vielleicht sogar noch höhere.

Nr.	Angewandt $AgNO_3$	Gefund. Ag	% Ag	Volt	Amp.	Temp. °C.	Dauer
1.	0,2290	0,1446	63,38	1,75	0,03	50	5 St.
2.	0,5019	0,3180	63,37	1,65	0,02	45	12 „
3.	1,0088	0,6406	63,40	1,70	0,06	45	6 „
4.	1,0327	0,6564	63,45	1,80	0,07	50	6¼ „
5.	1,2319	0,7718	63,38	1,60	0,02	60	7 „
6.	1,6250	1,0317	63,39	1,75	0,03	48	5 „

Die Trennung aus Cyankalium-Lösung ist der aus saurer Lösung vorzuziehen, weil hier das Silber in schön weisser zusammenhängender Form ausfällt. Auch tritt weder schwammige Ausscheidung noch Superoxydbildung an der Anode ein. Nur war bisweilen eine weisse Abscheidung von $AgCy$ zu bemerken. Das KCy wird nämlich an der Anode zerstört und infolgedessen zerfällt auch das komplexe Salz zum Teil und das freiwerdende $AgCy$ fällt aus. Doch schon durch Umrühren der Lösung oder Zufügen kleiner Mengen KCy geht dieser Niederschlag leicht wieder in Lösung.

Ein unangenehmer Nachteil dieser Methode ist die Veränderlichkeit der Zersetzungsspannung mit der Konzentration des Silbers; und auch die Differenz beider Spannungen ist abhängig von der vorhandenen Menge beider Salze. Denn ist in der Lösung viel Silber und wenig Kupfer vorhanden, so liegen beide Zersetzungswerte weit auseinander, ist aber wenig Silber und viel Kupfer gelöst, so rücken die Spannungen einander näher. Im ersteren Falle ist die Trennung leicht möglich. Im zweiten Falle dagegen kann es unter Umständen eintreten, — wenn sehr wenig Ag aber viel Cu vorhanden ist, — dass die Reihenfolge der Zersetzungsspannungen umgeändert wird und anfangs Kupfer vor dem Silber ausfällt.

Deshalb ist die Methode nur mit Vorsicht zu gebrauchen und lässt eine nahezu vollständige Abscheidung des Silbers nur bei geringen Kupferkonzentrationen zu. (Schluss folgt.)



ELEKTROLYTISCHE SCHEIDUNG DES KUPFERS VON DER GRUPPE DER POSITIVEN METALLE (NICKEL, KOBALT, EISEN, ZINK) FÜR TECHNISCHE ZWECKE.

Von Dr. *B. Neumann*, Aachen.



Die elektrolytische Kupferraffination ist einer der ältesten und bestgekannten elektrometallurgischen Prozesse. Als Ausgangsmaterial wird hierzu aus technischen Gründen ein Rohkupfer benutzt, welches meist nur ein Prozent oder wenig mehr an fremden Metallen enthält. Diese fremden Beimischungen bestehen aus ca. 10 verschiedenen Elementen, deren Verhalten während der Elektrolyse selbstredend nicht dasselbe sein kann. Kiliani*) hat schon 1885, um die besten Arbeitsbedingungen für die Kupferraffination festzustellen, das Verhalten der hauptsächlichsten dieser Vereinigungen studiert. Er benutzte als Elektrolyt eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung. Von den in der Anode enthaltenen fremden Metallen: Silber, Gold, Platin, Wismut, Zinn, Arsen, Antimon, Blei, gingen bei der Elektrolyse einige direkt in den Anodenschlamm, andere fielen aus der Lösung erst nach längerem Stehen oder nach Sättigung derselben aus. Anders verhalten sich die positiveren Metalle: Nickel, Kobalt, Eisen, Zink; diese werden mit dem Kupfer gelöst, bleiben aber bei der geringen angewendeten elektromotorischen Kraft in Lösung und machen das Bad kupferärmer. Ausserdem löst sich von diesen Metallen etwas mehr, als dem an der Kathode abgeschiedenen Kupfer äquivalent wäre; der Elektrolyt wird metallreicher, aber gleichzeitig auch etwas ärmer an freier Säure. Eisen geht bei geringen Stromdichten immer als Oxydulsalz in Lösung, erst bei etwa 1300 Amp. pro qm erscheint Oxydsalz an der Anode. Oxydulsalz wird aber auch im Bade durch den Einfluss der Luft in Oxydsalz verwandelt.

Es entsteht nun die Frage, wie wird das Verhalten dieser letzteren Metalle sein, wenn das Anodenmaterial grössere Mengen davon enthält? Voraussichtlich werden bei der Elektrolyse derartiger Kupferlegierungen die beiden Metalle der Anode ungefähr im Verhältniss ihrer relativen Menge in Lösung gehen, abgeschieden wird aber nur das

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1885. 249.



Kupfer, während das positivere Metall in Lösung bleibt. Dies gilt für den Fall, dass die Badspannung ungefähr dieselbe wie bei der Kupferraffination ist. Unbeantwortet bleibt hierbei jedoch die Frage, ob nicht bei weiterer Anreicherung der Elektrolyten mit positivem Metall und unter dem gleichzeitigen Verschwinden des Kupfers aus der Lösung, die Beschaffenheit des Kupferniederschlages an der Kathode leidet, so dass der Fortgang der Elektrolyse über eine gewisse Grenze hinaus unrationell erscheinen muss. Die nachstehend beschriebenen Versuche dienen dazu, die Antwort auf diese Frage zu finden.

Von den Legierungen des Kupfers mit der Gruppe der positiveren Metalle sind technisch wichtig nur diejenigen mit Zink, oder mit Nickel, oder mit Zink und Nickel. Kobaltmetall ist noch zu teuer für technische Verwendung. Hochprozentige Legierungen von Kupfer mit Eisen existieren nicht, denn Eisen und Kupfer im geschmolzenen Zustande verhalten sich wie zwei „nicht mischbare" Flüssigkeiten, d. h. Eisen nimmt ein wenig Kupfer auf (Roheisen, Stahl), und umgekehrt Kupfer etwas Eisen (Rohkupfersorten), aber homogene Mischungen, etwa zu gleichen Teilen, sind nicht herstellbar. Die Legierung von Kupfer-Nickel-Zink (Neusilber) wird kaum jemals die Aussicht haben, in grossem Massstabe durch Elektrolyse in seine Bestandteile zerlegt zu werden. Anders liegt der Fall bei der Kupfer-Nickel-Legierung und bei Messing (Kupfer-Zink), Erstere wird in einfacher Weise aus canadischem Nickelstein gewonnen.*) Die Verarbeitung der Legierung oder des „Steines" auf reine Metalle ist auf hüttenmännischem Wege nur in umständlicher Weise möglich, hier kann also die Elektrolyse vorteilhaft eingreifen. Für Messing wird nur in seltenen Fällen die Notwendigkeit vorliegen die Legierung, d. h. praktisch: Abfälle, Altmessing, in seine Bestandteile zu zerlegen, da die Abfälle meist unter Ergänzung des verbrennenden Zinkes wieder eingeschmolzen werden. Es sind jedoch solche Fälle bekannt, z. B. wurde versucht, einen grossen Posten alter Patronenhülsen durch Elektrolyse aufzuarbeiten.

Die vorliegenden Versuche erstrecken sich zunächst darauf, zu untersuchen, wie sich die letztgenannten beiden Legierungen bei der Elektrolyse verhalten, wenn sie als Anoden in den Elektrolyten eingehängt werden. Die eine Versuchsreihe mit der Nickel-Kupfer-Legierung ist mit besonderer Berücksichtigung der hüttenmännischen Verhältnisse bereits an andrer Stelle*) besprochen worden.

*) Siehe T. Ulke. Diese Zeitschr. 1897. III, 521.

Versuchsanordnung.

Die Anoden bestanden aus 0,5 cm dicken, 13 cm hohen und 5 cm breiten Platten, welche 10 cm tief in den Elektrolyten eingehängt waren, so dass die nutzbare Elektrodenoberfläche 100 qcm betrug. Die Kupfer-Nickel-Anoden waren gegossen; ihre Zusammensetzung war folgende: 48,90 % Nickel, 50,10 % Kupfer, 0.63 % Eisen, der Rest bestand aus Kohlenstoff und Silicium. Die Messinganoden hatten dieselben Grössenverhältnisse, sie wurden aber

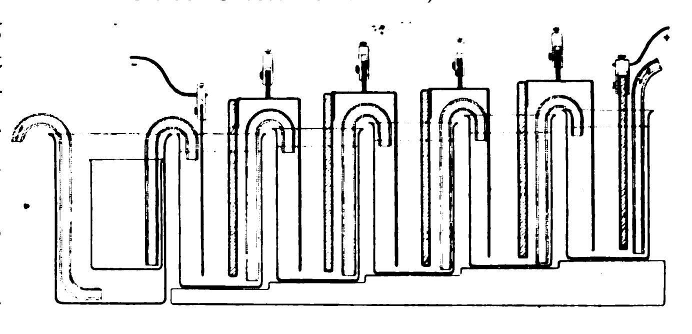


Fig. 155.

nicht im gegossenen Zustande verwendet, sondern waren aus einem gewalzten, 0,5 cm starken Blech ausgeschnitten; ihre Zusammensetzung war: 65,35 % Kupfer, 34,24 % Zink, 0,30 % Blei, 0,10 % Eisen. Die Kathoden bestanden aus 1 mm dicken Kupferblechen, welche bei einer Länge von 15 cm und einer Breite von 5 cm, ebenfalls mit 100 qcm Fläche in den Elektrolyt eintauchten. Den bei den Versuchen benutzten Apparat zeigt Fig. 155. An den Anoden und Kathoden waren 1—2 cm breite Kupferstreifen angelötet, welche in der Art gebogen waren (aus der Figur ersichtlich), dass immer die Anode des einen Bades mit der Kathode des anderen verschraubt werden konnte. Diese Anordnung gestattete bei beliebiger Stromunterbrechung das Gewicht, bezw. die Abnahme aller Anoden und die Zunahme sämtlicher Kathoden festzustellen. Die Versuche wurden in fünf hinter einander geschalteten Zellen vorgenommen. Als Zellen dienten Bechergläser von $^1/_2$ l Inhalt, welche so aufgestellt waren, dass der Spiegel des Elektrolyten im obersten Gefässe $^1/_2$ cm höher stand als im zweiten; in diesem wieder $^1/_2$ cm höher als im folgenden und so fort.

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1897. 287 u. 334.



In die oberste Zelle fand der Laugenzufluss aus einem Vorratsgefäss statt. Aus der fünften Zelle floss der Elektrolyt in ein kleines Überlaufsgefäss, dessen oberster Rand $^1/_2$ cm tiefer als der Flüssigkeitsspiegel im fünften Gefässe lag. Der überlaufende Elektrolyt fand in einem geräumigen Gefässe Aufnahme, aus welchem er beliebig abgezogen werden konnte, ohne dass die regelmässige Laugenzirkulation in den andern Gefässen hierdurch beeinflusst wurde. Der abgezogene Elektrolyt gelangte wieder in das Vorratsgefäss und begann den Kreislauf von neuem. Die einzelnen Zellen wurden durch Heber verbunden. Diese bestanden aus Stücken von Kautschukschlauch, welchen ein hindurchgesteckter Kupferdraht oder Bleistreifen, auf den sie festgebunden waren, jede beliebige Krümmung gab. Die Laugenbewegung wurde so reguliert, dass in der Minute 200 oder 300 ccm abflossen, dass also der Inhalt einer Zelle in ungefähr zwei Minuten sich erneuerte. — Der Abstand der Elektroden in der Zelle betrug 2 cm.

Als Stromquelle dienten vier kleine transportable Akkumulatoren, welche neben einander geschaltet waren. Der positive Pol der Batterie war mit der obersten Anode, der negative mit dem letzten Kathodenblech verbunden. Im Stromkreise war ein Ampèremeter eingeschaltet. Die Spannung pro Zelle betrug 0,3 — 0,4 Volt.

Um bei beliebiger, aber während der ganzen Versuchsdauer gleicher Temperatur arbeiten zu können, waren die ganzen Zellen in ein langes, schmales kupfernes Wasserbad eingebaut, welches durch Bunsenbrenner geheizt wurde.

Zur genauen Feststellung des Verlaufes der Elektrolyse wurde der Strom nach jeder Stunde, später nach jeder zweiten Stunde, unterbrochen, die Kathoden und Anoden gewogen, im Elektrolyten der Gehalt an Kupfer, Nickel, bezw. Zink, Säure etc. festgestellt, die Stromstärke und Temperatur beobachtet und die Werte in Tabellen eingetragen.

Vorversuche ergaben, dass ohne Laugenbewegung befriedigende Resultate nicht zu erzielen sind, dass der Elektrolyt am besten aus einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten konzentrierten Kupfersulfatlösung besteht, dass die Temperatur nicht unter 20 — 30° betragen darf und dass es vorteilhaft ist, nur mit Spannungen um 0,5 Volt herum zu arbeiten.

Versuch mit Kupfer-Nickel-Anoden.

Als Anodenmaterial diente die sogenannte „50 — 50" Legierung, deren genaue Zusammensetzung bereits angegeben ist. Der Elektrolyt enthielt 180 gr Kupfersulfat und 85 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter, d. i. 4,63 % metallisches Kupfer und 15 % freie Säure. Die Laugenmenge betrug 4 Liter, die Laugengeschwindigkeit 200 ccm in der Minute. Die Temperatur wurde in den Bädern auf 30° gehalten. Später haben Förster und Seidel *) gezeigt, dass die Beschaffenheit des Kupferniederschlages auch bei höheren Temperaturen eine gute bleibt und dass erst über 50° die Stromausbeute abzunehmen beginnt. Später Versuchsreihen wurden daher bei höherer Temperatur ausgeführt. Der hier im nachstehenden beschriebene Versuch erstreckt sich zunächst auf die Dauer von 32 Stunden. Die Tabelle I zeigt den Verlauf der Elektrolyse.

Die erste Spalte der Tabelle giebt die Stunden an; die nächsten Spalten zeigen den Gehalt des Elektrolyten an Kupfer, Nickel, Eisen, Schwefelsäure, wie derselbe am Ende jeder Stunde in 10 ccm des Elektrolyten ermittelt wurde. Hinter der Kupfer- und Nickelreihe sind die Differenzen zwischen den Einzelbestimmungen d. h. die stündliche Zu- oder Abnahme eingetragen, welche ein deutlicheres Bild vom Verlaufe des Prozesses geben. Die folgenden Spalten enthalten die Veränderungen des spezifischen Gewichtes, Zunahme der Kathoden, Abnahme der Anoden, die als Differenz bezeichneten stündlichen Veränderungen, den Abfall der Stromstärke und die Temperaturaufzeichnungen. Um den Verlauf der Aenderungen im Elektrolyten während der Elektrolyse übersichtlicher zu machen, sind die Resultate der Tabelle in Fig. 156 in ein Koordinatensystem eingetragen; als Abscissen sind die Zeiten in Stunden, als Ordinaten die Metallgehalte der Lösung in Grammen pro Liter aufgetragen. Kurve *A J* giebt die Abnahme des Kupfers wieder, *C H* den gleichzeitigen Eintritt und die Zunahme des Nickels. Die während der 32 Stunden erhaltenen Resultate reichen in der graphischen Aufzeichnung nur bis zu dem starken senkrechten Striche. Betrachtet man die ersten Zahlen der Kupferreihe in der Tabelle oder den Verlauf der Kurve *A J* am Anfang, so fällt der stärkere Verlust der Lösung an Kupfer in der ersten Stunde in Vergleich zu den späteren Stunden auf. Umgekehrt ist der Eintritt des Nickels in der ersten Stunde weit geringer als

*) Z. f. anorg. Chem. 1897. XIV, 124. Diese Ztschr. 1897. III, 749.



Tabelle I.

Stunden	Gehalt des Elektrolyten in 10 Kubikcentimetern						Spezifisches Gewicht	Gewicht der Elektroden				Stromdichte pro 1 qm		Temperatur
	Kupfer	Differenz	Nickel	Differenz	Eisen	Freie Schwefelsäure		Kathoden	Differenz	Anoden	Differenz	Anfang	Ende	
	g	g	g	g	g	g		g	g	g	g	Amp.	Amp.	° C.
0	0,4632		0,0000			1,5020	1,195	345,5		1853,5				
1	0,4488	0,0144	0,0105	0,0105			1,192	362	13,5	1845	7,5	220	200	30
2	0,4376	0,0112	0,0240	0,0135			1,195	373,5	11,5	1831,5	13,5	210	190	30
3	0,4280	0,0096	0,0385	0,0144			1,200	384	10,5	1820	11,5	200	190	30
4	0,4180	0,0100	0,0510	0,0126		1,5255	1,204	396	12	1808,5	11,5	190	175	31
5	0,4076	0,0104	0,0630	0,0120			1,200	405,5	9,5	1795	13,5	190	180	30
6	0,3957	0,0119	0,0740	0,0110			1,205	415,5	10	1785	10	190	180	30
7	0,3838	0,0121	0,0920	0,0180			1,200	425,5	10	1777	8	180	175	31
8	0,3702	0,0136	0,1077	0,0157			1,200	435	9,5	1768	9	180	175	30
9	0,3578	0,0124	0,1230	0,0153			1,203	446	11	1755,5	12,5	180	175	30
10	0,3440	0,0138	0,1360	0,0130			1,205	456	10	1745,5	10	180	175	31
11	0,3287	0,0153	0,1510	0,0150			1,206	466,5	10,5	1737	8,5	180	170	31
12	0,3138	0,0149	0,1685	0,0175		1,5490	1,207	477	10,5	1728,5	8,5	180	170	31
13	0,2978	0,0160	0,1880	0,0195			1,205	487,5	10,5	1717	11,5	175	170	30
14	0,2858	0,0120	0,2045	0,0165			1,206	498	10,5	1708	9	170	165	30
15	0,2720	0,0138	0,2196	0,0151			1,210	508,5	10,5	1700	8	170	160	30
16	0,2577	0,0143	0,2365	0,0169			1,210	519,5	11	1691	9	175	165	32–31
17	0,2450	0,0127	0,2525	0,0160			1,212	529	9,5	1680	11	170	165	31
18	0,2310	0,0140	0,2685	0,0160			1,215	539	10	1671	9	165	155	30
19	0,2153	0,0157	0,2837	0,0152		1,5789	1,213	547	8	1663	8	160	150	30
20	0,2004	0,0149	0,2994	0,0157			1,213	556	9	1654	9	150	145	31
21	0,1846	0,0158	0,3140	0,0146			1,213	565	9	1644,5	9,5	155	140	32–30
22	0,1706	0,0140	0,3280	0,0140			1,212	573	8	1636	8,5	145	135	30
23	0,1560	0,0146	0,3415	0,0135			1,215	581	8	1629	7	145	130	31
24	0,1420	0,0140	0,3554	0,0139			1,212	588	7	1623	6	140	125	30
25	0,1294	0,0126	0,3685	0,0131			1,214	595	7	1617	6	125	120	30
26	0,1180	0,0114	0,3814	0,0129		1,5615	1,216	601	6	1609	8	125	110	30
27	0,1071	0,0109	0,3940	0,0126			1,205	607	6	1602	7	120	110	31
28	0,0976	0,0095	0,4060	0,0120			1,210	613	6	1596	6	110	105	30
29	0,0860	0,0116	0,4164	0,0104	0,0063		1,210	618	5	1591	5	100	95	31
30	0,0754	0,0106	0,4262	0,0098	0,0065		1,205	622,5	4,5	1587,5	3,5	90	80	30
31	0,0690	0,0064	0,4355	0,0093	0,0067		1,210	626,5	4	1583	4,5	100	90	32–31
32	0,0646	0,0044	0,4443	0,0088	0,0070	1,5525	1,210	630	3,5	1579	4	95	80	30

in den folgenden Stunden Diesen Verhältnissen entsprechend zeigen die letzten Spalten, dass die Kathodenzunahme in der ersten Stunden weit grösser ist als in den folgenden, unverhältnismässig gross aber im Vergleich zur Abnahme der Anoden. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass neue Anoden, gegossene sowohl wie gewalzte, an der Oberfläche eine dichtere Schicht (Gusshaut, Walzhaut) besitzen, welche trotz sorgfältiger Reinigung, offenbar ihrer dichteren Beschaffenheit wegen, vom Strome langsamer angegriffen wird. In der ersten Zeit liefert also die Anode nicht so viel Metall nach, als der Stromstärke entsprechend an der Kathode abgeschieden wird, an der Kathode wird Kupfer aus dem Elektrolyten niedergeschlagen, die Lösung wird kupferärmer. In der zweiten Stunde hat sich dieses Verhältnis schon verschoben, die Abnahme der Kupfer-Nickel-Anode ist nicht nur gleich der Zunahme der Kathoden, sondern sogar grösser. Die Zahlen der Tabelle zeigen ferner, dass von jetzt ab immer etwas mehr Nickel in die Lösung tritt, als Kupfer heraussgeht. Die Lösung muss also langsam metallreicher werden. Diese Thatsache verdeutlicht sehr anschaulich die Kurve *A G*, welche die Summe von Kupfer plus Nickel in jeder Stunde angiebt. Würde gleichviel Metall im Elektrolyten aus- und eintreten, so wäre der Verlauf von *A G* eine horizontale Gerade. Da die



Anoden, wie angegeben, aus gleichen Teilen Kupfer und Nickel bestehen, so müssten auch beide Metalle durch Einwirkung des Stromes in gleichen Mengen in Lösung gehen, thatsächlich aber lassen die Zahlen der Spalten 2 und 4, bezw. 3 und 6 erkennen, dass mehr Nickel in den Elektrolyten tritt, als die entsprechende Kupfermenge beträgt, welche aus der Lösung der Metalle entfernt wird.

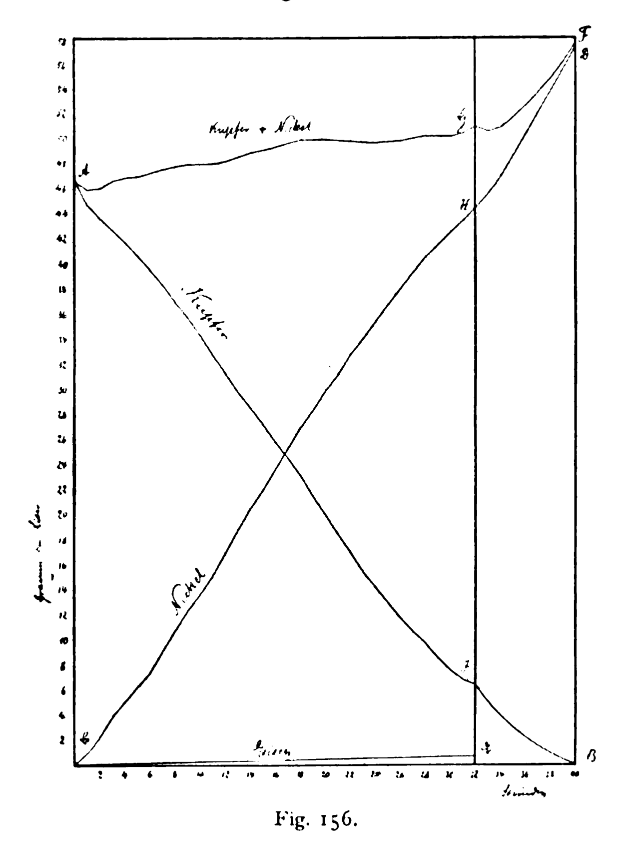


Fig. 156.

Wie ist dieser Vorgang zu erklären? Betrachtet man die Lösungstensionen von Kupfer, Wasserstoff und Nickel, so zeigt Nickel eine stark positive, Kupfer eine negative Tension, Wasserstoff steht ungefähr in der Mitte. Taucht man einen Kupfer- und einen Nickelstab in eine saure Kupfervitriollösung und verbindet die Metalle leitend, so tritt Nickel in die Lösung und eine äquivalente Kupfermenge scheidet sich am Kupfer ab. Man kann dieselben Verhältnisse als vorhanden annehmen, wenn eine Kupfer-Nickel-Legierung in die saure Kupfervitriollösung taucht; Nickel geht in Lösung, Kupfer wird auf derselben Elektrode abgeschieden; der Erfolg ist also der, dass nur Nickel in Lösung geht. Dieser Betrag an Nickel, welcher auch ohne äussere Stromzufuhr in Lösung tritt, addiert sich zu dem durch den Strom gleichzeitig mit dem Kupfer gelösten Quantum. Eine Bestätigung dieser Erklärung wird bei den späteren Versuchen mit Messing angeführt werden. Die Zahlen des Eisens in Spalte 6 zeigen eine langsame gleichmässige Zunahme, wie es auch die Linie *C E* in Fig. 156 zum Ausdruck bringt. Eisen ist in den Anoden nur in geringen Mengen als Verunreinigung enthalten.

Die Temperatur betrug 30⁰. Die letzte Spalte würde also eigentlich überflüssig sein; da aber Schwankungen nicht zu umgehen waren und da jeder Temperaturerhöhung eine gesteigerte Stromstärke und mithin eine höhere Abscheidung bezw. Auflösung entsprach, so wurden die Abweichungen auch verzeichnet.

Es ist nicht zu vermeiden, dass während der Elektrolyse eine ziemliche Menge Wasser verdunstet, die Lösung also auch hierdurch konzentrierter wird. Nun wurde zwar versucht, stündlich das verdunstete Quantum zu ersetzen; es ist aber trotzdem nicht ganz gelungen, die Konzentration der Flüssigkeit auf der gleichen Höhe zu halten, Spalte 7 und 8 zeigen das. Spalte 7 giebt die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure wieder, welche einen steigenden Zuwachs aufweist. Wie die Kurve *A G* in Fig. 156 zeigt, hat die Summe der Metalle in der Lösung zugenommen, also müsste die Menge der freien Säure abgenommen haben, was aber nicht der Fall ist. Diese abweichende Erscheinung wird durch die Konzentrationszunahme durch Verdunstung genügend erklärt. Einen Beweis hierfür bilden auch die Veränderungen der spezifischen Gewichte, welche in demselben Sinne grösser werden wie die Schwefelsäuremengen. Die aräometrischen Messungen wurden nur deshalb mit vorgenommen, um zu sehen, ob sich hierdurch Anhaltspunkte gewinnen lassen würden, wann die Elektrolyse aus praktischen Gründen abzubrechen sei. Der Erfolg war negativ.

Betrachtet man die Gewichtsveränderungen der Elektroden in den Spalten 10 und 12, oder besser die als Differenz bezeichnete stündliche Veränderung, so ergiebt sich ein zunächst langsames, dann schnelleres Abfallen sowohl der vom Strome gelösten wie der abgeschiedenen Metallmengen. Das gleiche Bild weisen die beobachteten Stromdichten auf, Spalte 13/14. Die Erscheinung, dass die Stromdichten am Anfang der Stunde immer einen höheren Wert haben, als am Ende derselben, lässt sich wohl genügend durch die Annahme von Polarisationserscheinungen erklären, denn die beim Einhängen

der Elektroden beobachtete höhere Stromdichte sank bereits in den ersten 5—10 Minuten auf einen Wert herab, wie er dann während des Verlaufs der ganzen Stunde ziemlich konstant blieb. Die Zahlen bedeuten Stromdichte pro qm. Die Mittelwerte dieser Beobachtungen sind wieder in ein Koordinatensystem eingezeichnet, Figur 157; die Abscissen geben die Zeit in Stunden, die Ordinaten die Stromdichte in Amp. pro qm an. Kurve *A B* zeigt den Verlauf während 32 Stunden. Da die Spannung an der Stromquelle dieselbe blieb, so ist der Abfall der Stromstärke auf einen stetig wachsenden Widerstand in den Bädern zurückzuführen; *B A* kann also umgekehrt auch die Zunahme des Widerstandes im Stromkreise verdeutlichen. Dem Verlaufe der Kurve *A B* entspricht auch die oben angeführte Verminderung der Auflösung und Abscheidung an den Elektroden.

Die Beschaffenheit der Elektroden erfährt natürlich während der Elektrolyse auch mancherlei Veränderungen. Die Anoden, bei dem ersten Einhängen in den Elektrolyt blank und eben, überzogen sich bald mit einem matten, schwarzen Überzuge, der leicht abreibbar war. Dieser schwarze Überzug hatte am Ende der 32. Stunde eine Dicke von 0,3 mm erreicht und bestand, wie festgestellt wurde, aus fast reinem Kohlenstoff mit etwas Silicium. Die Kohlenschicht überzieht die Elektrode wie ein Filz und trägt sicherlich zur Erhöhung des Widerstandes in den Bädern seinen Teil bei. Die Auflösung der Anoden vollzieht sich nun nicht ganz gleichmässig über die ganze Oberfläche der Elektrode. Wie immer wurde auch hier der Rand, namentlich der untere, stärker angegriffen als die Mitte. Gleichzeitig aber wurden in der Mitte der Platten zahlreiche Kanäle und Löcher tief eingefressen. Diese Erscheinung hängt jedenfalls mit den ungleichen Erstarrungsverhältnissen beim Giessen so dünner Platten zusammen; bei gewalzten Platten trat diese Erscheinung nicht auf.

An den Kathoden schied sich anfangs schönes, hellrotes Kupfer in gleichmässiger, dichter Schicht ab. Ungefähr bei der 24. Stunde wurde der Kupferniederschlag dunkler, die Schicht wurde lockerer und neigte zur Warzenbildung; nach der 27. Stunde war das Kupfer bereits so schwammig, dass es sich leicht abreiben liess. Im weiteren Verlaufe der Elektrolyse dunkelte die Farbe des Kupfers immer mehr, sodass es schliesslich beim Trocknen blauschwarz aussah. Gleichzeitig wurde die Stromausbeute so schlecht, dass der Versuch mit den Kupfer-Nickel-Anoden nach der 32. Stunde abgebrochen wurde. — Die Stärke des festen Kupferüberzuges betrug 2,5 mm, die des schwammigen Ansatzes, welcher sich in $^1/_4$—$^1/_5$ der Zeit angesetzt hatte, ebensoviel.

Am Ende der 32. Stunde enthielt der Elektrolyt 44,43 gr Nickel im Liter, daneben aber immer noch 6,46 gr Kupfer. Es ist kein Zweifel, dass durch längere Fortsetzung der Elektrolyse, wenn man auf die Kupferbeschaffenheit und die Stromausbeute keine Rücksicht nimmt, der Kupfergehalt der Lösung

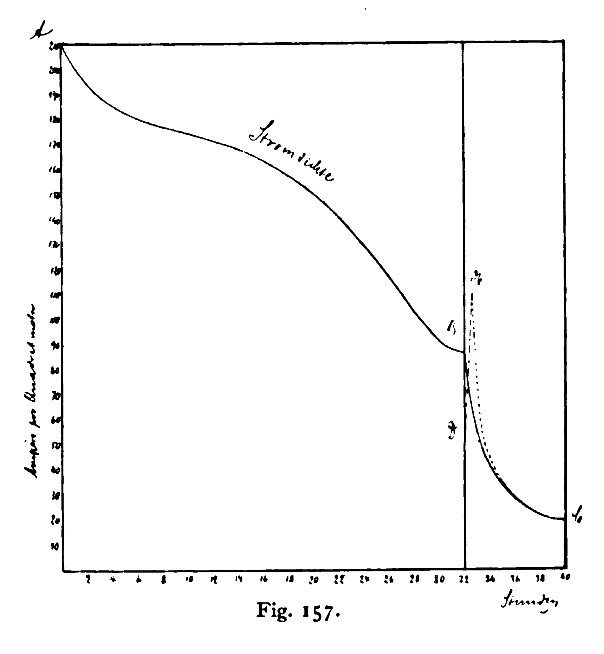


Fig. 157.

noch weiter herabgedrückt werden kann; dass man aber mit Benutzung derselben **legierten** Anode eine ganz kupferfreie Lauge erhalten kann, ist, trotz der Behauptung in Patentbeschreibungen ein Unding. Zur Entfernung der Kupferreste aus der Lauge sind nun zwei Wege möglich; entweder man ersetzt in demselben Apparate die Kupfer-Nickel-Anoden durch Nickelmetall-Anoden oder solche aus unlöslichem Material und entfernt das Kupfer durch Elektrolyse, oder man fällt es durch chemische Reagentien. Im ersteren Falle würde man von den unlöslichen Anoden aus Kohle oder Blei absehen, da sie eine erhöhte elektromotorische Kraft zur Zersetzung erfordern als Nickel-Anoden. Ein Versuch letzterer Art wurde ausgeführt, um einen Vergleich mit der chemischen Fällung zu erhalten. Als Anoden dienten gewalzte Bleche von Handelsnickel von denselben Dimensionen wie die Kupfer-Nickel-Anoden. Während

der Kupfergehalt der Elektrolyten am Ende der 32. Stunde 6,46 gr im Liter betrug, fiel derselbe nach $3^1/_2$ Stunden auf 2,22 gr, nach $6^1/_2$ Stunden auf 0,62 gr und war nach 8 Stunden auf 0,20 gr angekommen; die Nickelmenge war in derselben Zeit von 44,43 gr auf 57,27 gr im Liter gestiegen. Das Kupfer schied sich an der Anode als braunrote pulvrige Masse ab, welche zum Teil von selbst abfiel. Da der Elektrolyt nicht genug Kupferionen für den Elektricitätstransport nachliefern konnte, so wurden die Ionen mit dem nächst höheren Entladungspotential, das sind hier die Wasserstoffionen, zum Durchgang benutzt, d. h. es fand an der Kathode gleichzeitig Wasserstoffentwickelung statt. Die Stromdichte betrug unter ganz den gleichen Verhältnissen wie vorher anfangs nur 50 Amp., stieg sehr rasch auf 110 Amp., fiel aber bald auf 45 Amp. herunter und betrug am Ende der 4. Stunde nur noch 28 Amp., am Ende der 8. Stunde 20 Amp. Vergleicht man die Mengen des in Lösung getretenen Nickels mit denen des ausgefällten Kupfers, so ergiebt sich, dass mehr als die Hälfte der elektrischen Arbeit nutzlos zur Entwickelung von Wasserstoff verschwendet worden ist. Die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff ist jedenfalls billiger. Bei der Verarbeitung von Kupfer-Nicket-Legierungen oder Steinen braucht man aber nur ungerösteten Stein mit Schwefelsäure zu übergiessen und man erhält Schwefelwasserstoff, welcher nichts kostet, da die entstehende Metallsulfatlösung als Elektrolyt gebraucht werden kann. Es muss demnach unrationell erscheinen, die Reste von Kupfer aus der Lösung durch Elektrolyse entfernen zu wollen. Zeichnet man die von der 32. bis 40. Stunde mit den Nickel-Anoden erhaltenen Resultate wieder graphisch auf, so erhält man ein Bild von dem Verlaufe, wie es Fig. 156 und 157 hinter dem senkrechten dicken Striche zeigt. *J B* zeigt den Abfall der Kupferkurve; derselbe verläuft viel flacher als in den ersten Stunden mit der gemischten Anode. Umgekehrt muss die Zunahme des Nickels eine grössere sein als vorher, die Kurve *H D* muss also ein steileres Ansteigen aufweisen, da die Anode jetzt doppelt so viel Nickel liefert, wie die gemischte Anode. Der langsamere Anstieg in der 33. Stunde ist wieder auf die dichtere Oberflächenbeschaffenheit der gewalzten Nickel-Anoden zurückzuführen. In Fig. 157 ist der rapide Abfall der Stromstärke in der Kurve *D E C* bezgl. *B C* zur Darstellung gebracht. (Schluss folgt.)



REPERTORIUM.

METALLE.

Die Verwendung des Aluminiums in den Gewerben. Ein unter diesem Titel vor dem Franklin-Institute (Philadelphia, U. S. A.) von Alfred E. Hunt, dem Direktor der Pittsburgh Reductions Company, also einem der kompetentesten Aluminium-Fachleute, gehaltener Vortrag dürfte bei der zunehmenden Vergrösserung der vorhandenen und der fortdauernden Gründung neuer Aluminiumfabriken ein so allgemeines Interesse haben, dass wir denselben ausführlich wiederzugeben für geraten halten, wenn der Vortragende auch vorwiegend die Verhältnisse der Vereinigten Staaten berücksichtigt hat.

Bis in die gegenwärtige Dekade war das Bestreben aller für das Metall Aluminium interessierten Forscher dahin gerichtet, Probleme billiger Herstellungsmethoden durch Anwendung von Mitteln zu lösen, welche besser für grosse kommerzielle Operationen geeignet waren, als die früher zur Ausführung gelangten Verfahren.

Die vorherrschende und geradezu volkstümliche Ansicht war bislang die gewesen, dass, wenn jemand glücklich und geschickt genug sein würde, Aluminium so billig herzustellen, dass es zum Preise von etwa einem Dollar per Pfund mit Nutzen verkauft werden könnte, der Verbrauch des Metalles ein ungeheurer werden würde. Wenn es aber zum Preise von 50 Cents per Pfund — ein Preis, welcher unter Berücksichtigung der spezischen Gewichte fast dem des Kupfers und Messings gleichkäme — verkauft werden könnte, so müsste sich die Nachfrage ins Wunderbare steigern und die Einnahmen eines derartigen Fabrikanten müssten so fabelhafte Summen erreichen, dass einem der Atem fehlte, sie auszusprechen.

Es ist das Los des Vortragenden gewesen, viel dieser Art von Spekulationen anzuhören und zu ertragen, und zwar von Seiten der Erfinder von Verfahren, die sich inzwischen entweder als chemisch unmöglich oder als praktisch undurchführbar erwiesen haben.

Schon früh in der Entwicklungsperiode der Pittsburgh Reduction Company, während man nach dem Hall'schen Verfahren arbeitete, wurde des Verfassers Aufmerksamkeit notgedrungen immer wieder auf die Thatsache gelenkt, die sich auch im Laufe der Zeit nur befestigt hat, dass das Problem der Schaffung eines Absatzgebietes für Aluminum und seiner Einführung für die verschiedensten Gebrauchs-

zwecke mindestens ebenso schwierig zu lösen sei, wie das seiner billigeren Herstellung, ja dass es viel reicheren Lohn verspräche, als die Suche nach weniger kostspieligen Fabrikationsverfahren.

Die Ausbeutung des Hall'schen Verfahrens und seine Vervollkommnung auf einer kommerziell gewiss bedeutenden Grundlage, wie sie auf den Werken der Pittsburgh Reduction Company zu Niagara Falls und New Kensington durchgeführt worden sind, haben es schon ermöglicht, den Verkaufspreis des Aluminiums weit unter den verhältnismässigen Wert des Kupfers und auch unter den des Messings zu stellen. Aluminium verkauft sich gegenwärtig zu 31 bis 32 Cent das Pfund (etwa 3 Mk. per kg) in Barren. Die Preissteigerung für Bleche, Platten oder Stäbe ist nicht grösser, als diejenige, welche man bei den Metallen Kupfer und Messing in den gleichen Fällen tragen muss.

Kupferblech hat nach der offiziellen Preisliste der Kupferfabrikanten ein spezifisches Gewicht von 8,93, Messingblech 8,15 bis 8,20. Aluminiumblech steht mit spezifischen Gewichten von 2,62 bis 2,66 verzeichnet. Auf dieser Basis würde also Kupfer 3,3, Messing 3,15 mal schwerer sein, als gleichdimensioniertes Aluminium.

Der Verbrauch an gewöhnlicheren Metallen war im Jahre 1895 in den Vereinigten Staaten folgender:

	kurze Tonnen
Kupfer	156 000
Messing	60 000
Zink	89 686
Blei	161 440
Zinn	27 126
Nickel	375

Das Ausbringen von Aluminium im Jahre 1896, gleichbedeutend mit dem Verbrauch dieses Metalles während dieses Zeitraumes, belief sich auf 1 300 000 engl. Pfund. Im Jahr 1897 wurden etwa 2000 Tonnen Aluminium in den Vereinigten Staaten fabriziert, aber hiervon werden wohl nur ungefähr 1000 Tonnen bei uns verbraucht werden. Während der teilweise Ersatz des Messings durch Aluminium ohne Zweifel weitere Fortschritte machen wird, so ist doch der Konservatismus der Metallhandwerker so gross, dass selbst bei den anerkannten Vorzügen der dem Aluminium in der Reihe der oben mit grossen Gewichten verzeichneten Metallen gebührende Platz nur langsam erobert werden wird. Die Verbrauchsziffern von Nickel hat es allerdings schon weit hinter sich gelassen.

Wenn auch das Ausbringen von 2000 Tonnen Aluminium im Jahre 1897 gegenüber dem Verbrauche von 156 000 Tonnen Kupfer im Jahre 1895 ziemlich winzig erscheinen mag, trotzdem Aluminium thatsächlich zu verhältnismässig niedrigeren Preisen als Kupfer und Messing angeboten wird, so wird doch die Pittsburgh Reduction Company ganz zufrieden sein, wenn das Metallgewerbe seine Jahresproduktion auch in diesem Jahre abnimmt.

Im allgemeinen kann man sagen, dass der Verbrauch an Aluminium während der letzten acht Jahre ganz bedeutend zugenommen hat, nämlich allein in den Vereinigten Staaten von etwa 100 Pfund im Jahre 1889 (damals zu nicht unter 34 Mk. per Pfd.) bis auf 600 Tonnen im Jahre 1896.

Die grösste Bedeutung hat die Verwendung des Aluminiums in der Stahlgiesserei gewonnen. Wenn auch die Versuche der Herstellung und Nutzbarmachung von Eisenlegierungen nicht befriedigende Ergebnisse geliefert haben, so hat es sich doch in andrer Beziehung dieser Industrie sehr nützlich erwiesen.

Aluminium vereinigt sich mit Eisen in allen Verhältnissen, aber wenn sich auch z. B. eine Legierung von 50 % Aluminium und 50 % Eisen noch zu einem massiven Blocke ausgiessen lässt, so zerbröckelt sie doch schon nach kurzer Zeit zu Pulver.

Beim Siemens-Martin-Stahl beträgt der Zusatz von Aluminium (entweder in der Giesspfanne oder während man denselben in die Blockformen ausfliessen lässt) 60 bis 120, höchstens 150 g per Tonne Stahl. Mit der Feststellung des erforderlichen Zusatzes geht man in der Regel ganz empirisch vor, beginnt mit 120 g und steigt bis 150 g höchstens.

Bessemer-Stahl erfordert in der Regel 20 bis 90 g Aluminium mehr, wie Martin-Stahl.

Überblasener, also überoxydierter Stahl, der sich in der Giesspfanne oder nach dem Ausgiessen in der Form noch sehr unruhig zeigt, braucht beträchtlich grössere Zusätze von Aluminium.

Die Wirkungen des Aluminiums sollen folgende sein:

1. Es verringert die Trichterbildung in den Blockköpfen, also auch den Abfall.

2. Es beruhigt das Aufwallen der geschmolzenen Masse und ermöglicht so die Herstellung brauchbarer Güsse selbst aus überblasenen Chargen.

3. Es erhöht die Homogenität der Gussstücke
   a) durch Desoxydation,
   b) durch die hohe Diffussionsgeschwindigkeit des Aluminiums in geschmolzenem Eisen, wodurch ersteres die Legierfähigkeit des letzteren Metalles mit anderen Metallen erhöht,
   c) durch Abkürzung der Erstarrungszeit, wodurch auch die Gelegenheit zu Entmischungen verringert wird.

4. Es erhöht die Zugfestigkeit des Stahles, ohne seine Dehnbarkeit zu beeinträchtigen.

5. Es reduziert etwa gelöste Oxyde.

6. Es vermindert die Oxydierbarkeit des Stahles während des Vergiessens.

7. Es verleiht den Gussstücken eine sehr gleichmässige Oberfläche.

Ein zu hoher Aluminiumzusatz vergrössert das Schwinden der erkaltenden Blöcke; es bilden sich tiefe Trichter; die Blöcke müssen also tiefer ab-

geschnitten werden. Bei der Herstellung von Stahlfaçongus ist diese Gefahr nicht so gross; man kann ihr wenigstens leicht durch Anwendung eines verlorenen Kopfes entgegenwirken.

Soweit die Ursache der Wirkung des Aluminiums auf die Erhöhung der Homogenität der Gussstücke in der Beseitigung von Gaseinschlüssen zu suchen ist, hat man zwei Erklärungen aufgestellt. Die eine sagt, dass das Aluminium sauerstoffhaltige Gase oder die zu ihrer Bildung beitragenden Oxyde reduziert; die andre behauptet, dass das Aluminium die Löslichkeit der vom Eisen aufgenommenen Gase erhöht, so dass dieselben nicht im Momente des Erstarrens an irgend einer Stelle des Gussstückes in Form grösserer Blasen vorhanden sind.

Aluminium ist im stande, Kohlenstoff aus Eisen zum Teil auszuscheiden. Nach Versuchen von Hadfield wurde Spiegeleisen mit 12 und 25 % Mangan durch Zusätze von 3 und 4 % Aluminium derart verändert, dass es den Spiegelbruch vollständig verlor und ganz die Struktur von grauem Roheisen annahm.

Was die Reduktionswirkung des Aluminiums gegenüber anderen bekannten Mitteln betrifft, so ist ja bekannt, dass 100 Teile Sauerstoff 114 Teile Aluminium, 140 Teile Silicium oder 35 Teile Mangan erfordern, aber diese Zahlen geben doch keinen richtigen Ausdruck für den wirklichen Reduktionswert des Aluminiums, denn während jede Spur von Aluminium verbraucht wird, so lange noch die geringste Menge Sauerstoff vorhanden ist, so können beträchtliche Mengen von Silicium und Mangan neben Sauerstoff im Eisen existieren, ohne aufeinander einzuwirken. Unter Zugrundelegung amerikanischer Preise vermehren sich die Kosten einer Tonne Stahl beim Gebrauche von Silicium um 3,65 bis 4,70 Mk., während sie sich bei der Verwendung von Aluminium um etwa 0,25 Mk. erhöhen.

In den meisten Fällen wird das Aluminium heute als reines Metall zugesetzt; nur einzelne Fabrikanten ziehen noch Ferroaluminium vor, stellen sich dieses aber selbst her. Das Ferroaluminium wird zuerst in die Giesspfanne gebracht, in welche man dann das flüssige Metall einfliessen lässt.

Dem Gusseisen giebt man von 0,5 bis 0,1 % Aluminium zu, während es aus dem Kupolofen abgestochen wird. Bei grauem Giesserei-Roheisen Nr. 1 ist dieser Zusatz kaum angebracht, aber wo schwierige Gussstücke herzustellen sind, wo bisher viel Ausschuss durch poröse Gussstücke entstand, wo das Eisen nicht gut fliessen will, wird das Auminium in vielen Fällen gute Dienste leisten. (Der Herr Vortragende drückt sich hier sehr vorsichtig aus. Thatsache ist, dass die meisten Eisengiessereien nur sehr wenig über die Grundsätze der richtigen Wahl und Behandlung ihres Rohmateriales unterrichtet sind. Red.)

Nickelaluminium ist der im Handel übliche Name für Aluminium, welches mit einigen Prozenten härtender Zusätze legiert ist. Zu diesem Zwecke finden Kupfer, Nickel, Zink, Mangan, Zinn, Chrom, Titan, Wolfram und Vanadium Anwendung.

Etwa direkt verlangte Legierungen werden von der Pittsburgh Reduction Company dadurch hergestellt, dass man gleich bei der Elektrolyse reiche Legierungen herstellt, und diese durch Umschmelzen unter Zusatz der betreffenden Metalle auf den gewünschten Gehalt bringt.

In den übrigen Zweigen der Metallgiesserei und Legierkunst hat das Aluminium eine beachtenswerte Verwendung beim Verzinken und in der Messinggiesserei gefunden, wo seine Wirkung ja leicht erklärlich ist. Im ersten Falle genügt ein Zusatz von etwa 0,05 % Aluminium zu dem Zinkbade. Man hat für diesen Zweck auch Aluminium-Zink-Legierungen in den Handel gebracht, welche meist mit Aluminiumgehalten von 5 und 10 % verkauft werden. Als Zusatz zu Messing in geringen Mengen von 0,1 % dient es natürlich nur als Desoxydationsmittel. Man steigert aber den Zusatz auch bis zu 10 %, da bis zu dieser Grenze nicht nur die Dichtigkeit der Gusswaren, sondern auch die Zugfestigkeit gewalzter Stücke ganz wesentlich erhöht wird. Besonders die für elektrotechnische Zwecke hergestellten Messingwaren erhalten meist Zusätze von Aluminium in den angegebenen Grenzen. — Zu beachten ist, dass beim Vergiessen dieser Legierungen die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird.

Auch die Herstellung der Aluminiumbronze geschieht jetzt in Amerika, wo sich das Cowles-Verfahren am längsten gehalten hat, allgemein durch direkte Legierung des Aluminiums mit Kupfer. Das Kupfer wird zu diesem Zwecke in einem Graphittiegel über einem Holzkohle-, Koks- oder Gasfeuer geschmolzen (Kohlenfeuer ist zu vermeiden), indem man das Kupfer durch eine Holzkohlendecke schützt. Sobald es nun Zeit wird, das Aluminium zuzusetzen, muss man den Tiegel mit einer Zange fassen, um ihn entweder sofort oder nach erfolgter Verflüssigung des Aluminiums aus dem Feuer zu nehmen; denn nach der anfänglichen schwachen Abkühlung folgt eine starke Erwärmung und muss das Metall dann bald vergossen, bis zum Vergiessen aber lebhaft gerührt werden.

Um Aluminium für Giessereizwecke tauglich zu machen, müssen ihm einige Prozent der schon erwähnten Härtungsmittel beilegiert werden. Dann aber hat das Giessen keine Schwierigkeit. Die Temperatur ist dabei möglichst niedrig zu halten. Wegen verhältnismässig starken Schwindens sind grosse Trichter und starke verlorene Köpfe vorzusehen. Eine eigentümliche Praxis der Aluminiumgiessereien besteht in dem Zusatz von etwas Salpeter kurz vor dem Ausgiessen. Der Salpeter wird zu diesem Zwecke in ein Stück angefeuchtetes Schreibpapier eingewickelt, auf das aus dem Ofen genommene Metall geworfen und schnell zu Boden gestossen, so dass der Salpeter durch das ganze Metall in die Höhe steigen muss. Nach Abziehen der Schlacke kann das Metall dann vergossen werden.



Zur Heizung der Schmelzöfen sollte, wenn irgend möglich, Holzkohle benutzt werden, wenn man sich auch guten Kokes und des Naturgases jetzt schon ziemlich viel als Brennmaterialien bedient.

Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt bei 625 bis 650°. Es verliert aber schon beträchtlich unterhalb dieser Temperatur derartig an Festigkeit, dass es sich zu Apparaten, die gleichzeitig Wärme und Druck auszuhalten haben, absolut nicht eignet. Bei 520° wird es vollständig bröcklig. Für Gusswaren, von denen man vorwiegend ein sehr geringes Gewicht, weniger aber Festigkeit beansprucht, findet Aluminium schon sehr ausgedehnte Anwendung.

Das Löten des Aluminiums ist immer noch eine schwierige Aufgabe. Die meisten Lote enthalten Phosphorzinn als wirksamsten Bestandteil. Das Reinhalten der zu verlötenden Stellen geschieht nach mechanischer Behandlung durch Stearin oder Paraffin. Sehr dauerhaft sind auch die besten Lötstellen nicht.

Ebenso schwierig ist das Überziehen des Aluminiums mit anderen Metallen, sowie das Überziehen anderer Metalle mit Aluminium. Für den ersteren Zweck empfiehlt Redner Eintauchen der Gegenstände in Alkalilaugen oder in ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure mit etwas Flusssäure, Waschen, nochmaliges Beizen in heisser Salzsäure, Abspülen in reinem Wasser, Eintauchen in eine schwachsaure 0,3 proz. Kupfersulfatlösung, in welcher sich nach 3 bis 4 Minuten ein hinreichend dichter Niederschlag gebildet haben wird, und endlich galvanische Verkupferung, Versilberung, Vergoldung oder andere Vermetallisierung nach den üblichen Methoden.

Für das Überziehen anderer Metalle mit Aluminium zieht der Vortragende das Beispiel der von der Tacony Iron & Metal Company ausgeführten Arbeiten heran, über welche wir schon kurz berichtet haben. Dieses Mal geht er aber abweichend von früheren Berichterstattern auf den Kern der Sache, die elektrolytische Fällung des Aluminiums aus wässerigen Lösungen ein: Für öffentliche Gebäude Philadelphias bestimmte eiserne Säulen wurden zuerst gereinigt, dann in einem alkalischen Bade verkupfert (1,5 mm dick), dann wurde in einem aus 25 Teilen Natriumstannat, 75 Teilen Natriumaluminat, Cyankalium und Wasser bestehenden Bade bei einer Temperatur von etwa 55° und einer Stromdichte von 80 Amp. per qm elektrolysiert. Unter diesen Bedingungen soll sich eine Legierung von 25 % Aluminium und 75 % Zinn niedergeschlagen haben, die sich aber leider nicht sehr haltbar erwiesen hat. (Unser Urteil, dass die Fällung von Aluminium aus wässeriger Lösung praktisch unmöglich ist, dürfen wir also trotz der Philadelphiaer Versuche, oder noch verstärkt durch dieselben aufrecht erhalten? Red.)

Reines Aluminium lässt sich leicht zu Blech auswalzen, verliert dabei allerdings einen Teil seiner Ductilität, die ihm aber durch Anlassen wieder gegeben werden kann.

Das Anlassen des Aluminiums geschieht bei gleichmässiger dunkler Rotglut. Als Anzeichen für die richtige Temperatur sieht man die Verkohlungstemperatur eines Tannenholzstabes an. Letzterer muss, wenn man damit über die Metallplatte streicht, einen schwarzen Strich hinterlassen. Heisser darf aber das Metall nicht werden, als bis diese Probe eben eintritt.

Bei einer Temperatur von etwa 500° lässt sich Aluminium bis auf jede gewünschte Dimension auspressen.

Eine der aussichtsreichsten Verwendungsarten für Aluminium ist die für Küchengerät. Das geringe Gewicht, die Widerstandsfähigkeit, die Leichtigkeit das Geschirr blank zu erhalten, die hohe Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme machen es für Kochgeschirr ganz besonders geeignet.

Aluminium-Kochgeschirr wird sowohl durch Guss wie durch Stanzen und Schmieden hergestellt. Lötarbeit hat sich für diese Zwecke nicht bewährt, da mit den beim Kochen entstehenden Lösungen als Elektrolyten, zwischen dem stark elektropositiven Aluminium und den Metallen des Lotes galvanische Vorgänge auf Kosten des Aluminiums unvermeidlich sind.

In den Vereinigten Staaten greift der Gebrauch von Aluminium-Küchengerät mit einer erstaunlichen Geschwindigkeit um sich, wie dem Berichterstatter schon von mehreren Seiten versichert worden ist. In Deutschland kann man Aluminiumgefässe nur in den wenigsten Läden für Haushaltungsgegenstände finden.

In chemischen Laboratorien wird Aluminium für Wasserbäder, Luftbäder, Bunsenbrenner, Wassertrichter und Wasserverdichtungsröhren benutzt.

Von den sonstigen Verwendungsarten sind zu nennen:

Handgriffe chirurgischer Instrumente; Fahrradteile; Ersatz für lithographische Steine (die Aluminiumplatten werden zu diesem Zwecke mit dem Sandstrahlgebläse vorbereitet); Buchstaben und Thürschilder (sind auch in Deutschland stellenweise in Gebrauch); an Stelle mancher Holzrahmen und Verkleidungen in Eisenbahnwagen; an Stelle von Messingausrüstungen in Eisenbahnwagen; Badewannen; im Schiffsbau zum Ersatz schwerer Metall- und Holzteile bei Trägern, Bedachungen, Auskleidungen u. dergl.; auch Möbel, besonders Bücherschränke hat man zum Schutz der Bücher gegen Nagetiere und anderes Ungeziefer mit Erfolg aus Aluminium gebaut; in der Buchbinderei zu Bücherdeckeln; Theebüchsen und Hüllen für andere gepresste Nahrungs- und Genussmittel, welche nötigenfalls erst in Ölpapier eingepackt werden (die Büchsen und und ihre Deckel können bei Expeditionen, in Kriegszeiten und bei andern Gelegenheiten als Koch- und Tischgeräte dienen; Kämme und Bürsten; Militäreffekten; Särge; Aluminium und Blatt-Aluminium als Ersatz der Silberbronze und des Blattsilbers.



Die Verwendung des Aluminiums für chemische Zwecke zu schwer durchführbaren Reaktionen (vergl. auch Heft 5, Seite 143 dieses Bandes unserer Zeitschrift) ist bekannt.

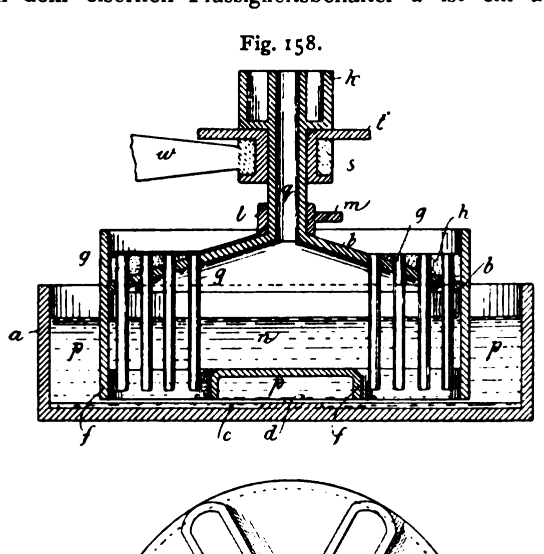
Wenn wir auch glauben, dem Vortrage die am allgemeinsten interessierenden Daten entnommen zu haben, von denen vieles wohl nicht mehr unbekannt war, so wird doch der dem einen oder anderen Spezialfache näher stehende in der Originalabhandlung vielleicht noch manche nützliche Angabe finden. Die Einsichtnahme der Hefte Nr. 860 und 861 des Journal of the Franklin Institute wird sich daher immerhin noch empfehlen. B.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Rhodin's **Elektrolysierapparat** für die Alkali- und Chlorgewinnung besteht nach dem englischen Patente Nr. 21509 von 1896 aus folgenden Teilen: In dem eisernen Flüssigkeitsbehälter *a* ist ein aus

Fig. 158.



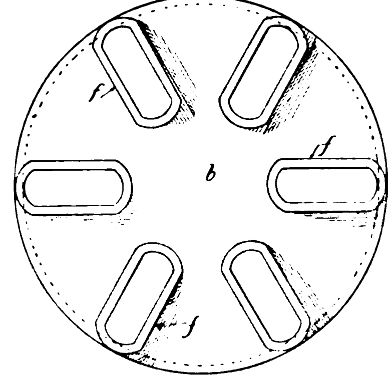


Fig. 159.

nicht leitendem Materiale bestehendes Gefäss *b* konzentrisch und drehbar angeordnet. Der Boden des äusseren Gefässes ist innen mit radialen, kurz vorspringenden Rippen *c* besetzt, während der Boden des Gefässes *b* mit nach unten vorspringenden, offenen Rohrstutzen *f* versehen ist. Über den letzteren sind im Deckel von *b* die aus Kohlestäben oder anderem Materiale bestehenden Anoden *g* angebracht, welche alle durch einen Verguss aus Blei *h* untereinander und mittels einer Metallplatte, dem Ringe *l* und der auf letzterem schleifenden Bürste *m*, mit der Stromquelle in Verbindung gebracht sind. Um das Gasableitungsrohr *q* ist eine, in der Skizze nicht vollständig ausgeführte Riemenscheibe *t* gelegt, deren Lager *s* durch die Stütze *w* gehalten wird.

Während des Betriebes wird in dem Gefässe *a* eine hinreichend hohe Quecksilberschicht *d* gehalten, so dass die Stutzen *f* unten geschlossen sind. Auf dem Quecksilber schwimmen in *a* Wasser, in *b* die

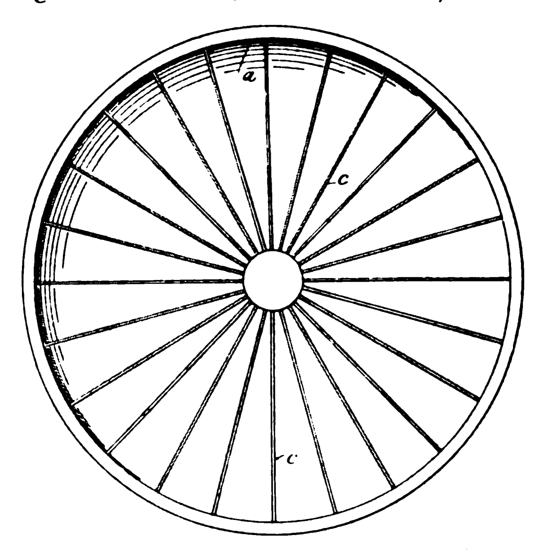


Fig. 160.

zu elektrolysierende Salzlösung. Die Glocke wird in langsame Drehung versetzt; die Rippen *c* aber verhindern, dass die ganze Quecksilbermasse mit zirkuliert, so dass das unten in *f* sich bildende Amalgam stets wieder über ärmere Quecksilberschichten geführt und ständig von diesen ausgelaugt wird.

Eine naivere Kopie bereits bekannter und patentierter Apparate, wie die vorliegende Rhodin'sche

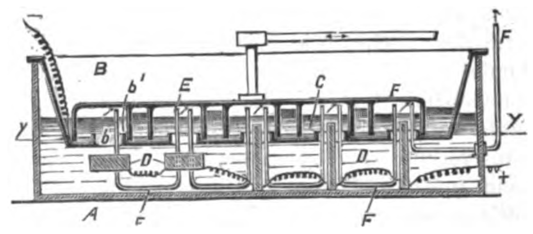


Fig. 161.

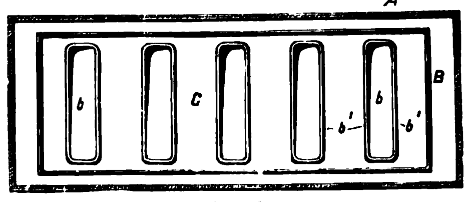


Fig. 162.

„Erfindung“ ist selbst in der englischen Patentlitteratur selten. Wir setzen hier die aus Band II



unserer Zeitschrift entnommenen Abbildungen eines der Kellner'schen, auch in England patentierten Apparate ein, um die Originalität Rhodin's besser hervorzuheben.

Nachdem die mit Quecksilber arbeitenden Apparate sich unter den Händen von Castner, Kellner, Sinding-Larsen und Störmer zu ziemlicher Vollkommenheit entwickelt hatten, tritt Rhodin wieder den Weg rückwärts an. Aber der Erfinder versteht zu gründen, denn mit viel Geräusch ist eine Gesellschaft mit 4000000 Mark (the Commercial Development Corporation) in England ins Leben gerufen, um Kellner's Gedanken unter Rhodin's Namen zu Gelde zu machen. Ist die Castner-Kellner Co wehrlos gegen solche Übergriffe in ihr gutes Recht? B.

Bei der **Darstellung von Aluminiumdoppelsulfiden** führt Peniakoff (D. R. P. Nr. 94845 vom 24. Oktober 1895) in die Reaktionsmasse Körper, die beim Eintritt der Reaktion sehr viel Wärme selbst entwickeln, ein.

Als solche Körper haben sich die Alkalien und Erdalkalien, in der Form von Aluminaten, welche der Formel $M^I_3\, Al\, O_3$ bezw. $M^{II}_3\, Al_2\, O_6$ entsprechen, angewendet, sehr bewährt, was auch leicht erklärlich ist, wenn man die betreffenden thermochemischen Zahlen betrachtet. Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff auf Alkalien verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\, K_2 O + 1{,}5\, CS_2 = 3\, K_2 S + 1{,}5\, CO_2$$
$$3\,(100) + 1{,}5\,(-19) \qquad 3\,(100{,}7) + 1{,}5\,(98)$$
$$300 - 28{,}5 \qquad 311 + 147$$
$$+ 185{,}5.$$

Also damit, dass in der Reaktion statt Thonerde ein dreibasisches Aluminat angewendet wird, ist eine höchst endothermische Reaktion (— 141) in einen ausgesprochen exothermischen, z. B. (185,5 — 141) also wärmeerzeugenden Vorgang übergeführt.

Das Verfahren wird von dem Erfinder folgendermassen ausgeführt.

Das nach dem Verfahren des D. R. P. Nr. 80063 aus Bauxit, Alkalisulfat und Schwefelverbindungen erhaltene Rohaluminat wird ausgelaugt und die Aluminatlauge eingedampft.

Je nach der Arbeitsweise beim Auslaugen erhält man ein mehr oder weniger basisches Aluminat. Die noch dickflüssige Aluminatlauge wird der nachträglichen Porosität halber mit Teer oder Kohle gemischt und zusammen bis zur vollkommenen Trockenheit erhitzt. Die Masse kann daher nicht stark genug calciniert werden, da die Aluminate bekanntlich bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar bleiben.

Die in Stücke zerkleinerte Masse wird der Einwirkung von Schwefel-, Schwefeloxykohlenstoff- oder Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt, so lange, bis noch eine Schwefelsäure- oder Kohlensäuregasentwicklung stattfindet.

Je nach der angewendeten Temperatur und der zugesetzten Kohlen- bezw. Teermenge erhält man ein zusammengebackenes oder ein geschmolzenes Produkt.

Im ersteren Falle kann es auf chemischem Wege durch reduzierende Gase, im anderen mittels Elektrolyse in metallisches Aluminium bezw. dessen Legierungen übergeführt werden.



ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Über Kellner's Verfahren zur **Reduktion organischer Verbindungen,** welches jetzt auch in Deutschland patentiert worden ist (D. R. P. Nr. 94736 vom 11. Februar 1896), berichteten wir schon nach dem früher erteilten englischen Patente.

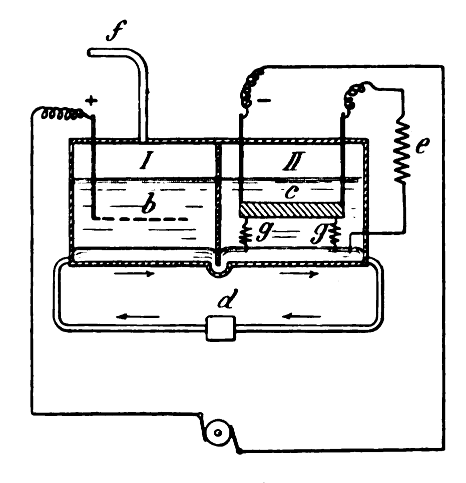


Fig. 163.

Bekanntlich will der Erfinder obiges Verfahren mit der Alkalisalzelektrolyse vereinigen, um nach dem Prinzip seiner bekannten Arbeiten in dieser Richtung die Verwendung von Alkaliamalgam als Vermittler zu ermöglichen. Wir ergänzen den damaligen Bericht an der Hand der beistehenden schematischen Skizze.

I ist die Zelle, in welcher die Zersetzung des Alkalisalzes stattfindet. In ihr bilden *b* eine widerstandsfähige Anode, während die Kathode aus einer Quecksilberschicht besteht, welche, durch den Syphon hindurchgehend, gleichzeitig die Lösungsanode der Zelle II bildet, in welcher sich als Kathode eine dritte Elektrode *c* befindet. In II vollzieht sich der Reduktionsprozess.

Angenommen, es befindet sich in I als Elektrolyt die wässerige Lösung eines Alkalichlorides und in II die zu reduzierende Nitroverbindung in einer verdünnten alkoholischen Lösung.

Bei Schliessung des Stromes wird an der Anode *b* Chlor frei, das durch Rohr *f* entweicht. Die als Kathode in I fungierende Quecksilberschicht nimmt das sich ausscheidende Alkalimetall auf und bildet damit Amalgam, das durch die Pumpe *d* oder auf irgend eine andere Art nach II befördert wird.

In der Zelle II ist das so erzeugte Alkaliamalgam als Lösungsanode einer dritten Elektrode *c* gegenübergeschaltet, mit welcher es durch die Leitungen *gg* zu einem kurzgeschlossenen Elemente verbunden ist. Das in dem Quecksilber enthaltene Alkalimetall wird oxydiert, während an der Elektrode *c* Wasserstoff auftritt, welcher in statu nascendi auf die in II enthaltenen Nitroverbindungen wirkt.

Die Regulierung der gewünschten Reduktion kann nun auf zweifache Weise geschehen.

1. Durch Veränderung des Hauptstromes, indem dadurch mehr oder weniger Alkalimetall in das Quecksilber niedergeschlagen und dementsprechend auch die Lösungsanode der Zelle II stärker oder schwächer mit Natrium gespeist wird.

2. Dadurch, dass man die Zersetzungsgeschwindigkeit des in II befindlichen Amalgams reguliert. Dies geschieht, wenn man die Kurzschlüsse *g* entfernt und die Amalgamanode durch einen Regulierwiderstand *e* mit der Kathode *c* verbindet. Je grösser man nun den Gesamtwiderstand für das auf diese Weise geschlossene Element wählt, desto langsamer wird die Oxydation der Amalgamlösungsanode und dementsprechend auch die gewünschte Reduktion vor sich gehen.

Es gelingt auf diese Weise, die Reduktion so zu regeln, dass man aus Nitrokörpern nach Belieben vorzugsweise Azo-, Hydrazo- oder Amidokörper erhalten kann.

Das Wesen der Erfindung liegt in der möglichen billigen Massenerzeugung von Alkaliamalgam durch Elektrolyse und der direkten Verwendung desselben als Lösungsanode eines Sekundärelements zu Reduktionsprozessen organischer Verbindungen, speziell von Nitrokörpern zu Azo- und Hydrazoverbindungen, so z. B. der fabrikmässigen Darstellung von Hydrazo- und Azoverbindungen aus Nitrobenzol, Nitrotoluolen, Nitrooxylolen, Nitroanisol.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 6. November 1897:

Maxim, Verfahren und Apparat zur Reduktion von Metalloxyden und besonders zur Fabrikation von Calciumcarbid. Nr. 25611 von 1896.
Pietraschewski, Schmelzofen. Nr. 29467 von 1896.
Rickford, Tiegelofen. Nr. 29705 von 1896.
Coppee & Kemplen, Aluminum. Nr. 6991 von 1897.
Balbach, Elektrolytischer Apparat. Nr. 19035 von 1897.

Am 13. November 1897:

Lukas, Akkumulator. Nr. 28511 von 1896.
King, Akkumulator. Nr. 29115 von 1896.

Am 20. November 1897:

Hurter & United Alkali Co., Apparat zur Elektrolyse, besonders von Zinkchlorid. Nr. 28764 von 1896.
Kirkham, Tiegelofen. Nr. 29709 von 1896.
Julien, Kathoden für galvanoplastische Zwecke. Nr. 88 von 1897.
Ellershausen, Apparat zur Verarbeitung komplexer sulfidischer Erze. Nr. 16808 von 1897.

Am 27. November 1897:

Armstrong, Extraktion von Gold, Silber, Blei, Zink und anderen Metallen aus sulfidischen Erzen. Nr. 22361 von 1896.
Hoepfner, Zinkchlorid. Nr. 24573 von 1896.
O'Keenan, Elemente. Nr. 17167 von 1896.
Horry, Ofen. Nr. 22521 von 1897.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Hauptversammlung 1898 betreffend.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1898 in Leipzig, und zwar in den Tagen vom 13. bis 16. April abzuhalten. Anträge für die Versammlung und Wünsche für die Zeiteinteilung werden baldigst an die Geschäftsstelle erbeten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 559. Chemisches Institut der Universität Würzburg, Würzburg.
„ 560. Smith, W. A., Dr. phil., Leipzig, Emilienstr. 42, 2.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 616. Imhoff, Paul, Charlottenburg, Hardenbergstr. 42, 2. r.
„ 617. Löwenstein, S., Frankfurt a. M., Mendelssohnstrasse 63.
„ 618. Balachowsky, Dmitry, Ingenieur, Aachen, Grosskölnstrasse 20.
„ 619. Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Giessen, Giessen, Liebigstrasse 12.
„ 620. Dörr, Carl Theodor, Dr. phil., Chemiker und Techniker, Ohligs.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 14. 20. Januar 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

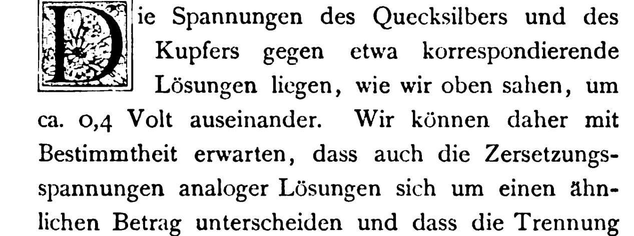
STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE TRENNUNG VON KUPFER UND SILBER, KUPFER UND QUECKSILBER UND KUPFER UND ARSEN.

Von *N. Revay.*

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.)

(Schluss.)

2. Trennung des Quecksilbers vom Kupfer.



Die Spannungen des Quecksilbers und des Kupfers gegen etwa korrespondierende Lösungen liegen, wie wir oben sahen, um ca. 0,4 Volt auseinander. Wir können daher mit Bestimmtheit erwarten, dass auch die Zersetzungsspannungen analoger Lösungen sich um einen ähnlichen Betrag unterscheiden und dass die Trennung beider Metalle durch Anwendung einer mittleren Spannung möglich sein wird.

Da Quecksilber die geringere Polarisation besitzt, also zur Abscheidung kommt, so ist bei der Auswahl der Methode nur auf die Leichtigkeit seiner Ausfällung Rücksicht zu nehmen.

Zur Abscheidung des Quecksilbers werden hauptsächlich die folgenden drei Methoden zur Anwendung gebracht:

A) Aus saurer Lösung.

B) Aus dem komplexen Ammoniumoxalat-Quecksilberoxalat (Classen, Elektrolyse, IV. Aufl., S. 186).

C) Aus dem komplexen Kaliumcyanid-Quecksilbercyanid.

A. Trennung aus saurer Lösung.

Freudenberg giebt in seiner Arbeit (l. c.) an, dass er die Trennung aus saurer Lösung gut durchführen konnte. Mir gelang es dagegen nicht, befriedigende Resultate zu erhalten, indem das ausgeschiedene metallische Quecksilber stets ein besonderes, graues, pulver- oder blattförmiges Aussehen besass, und sich bereits während der Elektrolyse zum Teile lostrennte. Das Losreissen ganzer Partikelchen fand besonders bei dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol statt, so dass es unmöglich war, die ausgeschiedene Menge *Hg* zu wägen. Meine angestellten Versuche waren möglichst den Freudenberg'schen entsprechend. Weil derselbe nur über die angewandte Metallmenge Angaben macht, ohne Bemerkung, welche Salze er als Ausgangsmaterial benutzte, brachte ich zuerst Sublimat, $HgCl_2$, und Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5$ aq. in Anwendung. Die Auflösung der beiden Salze in Wasser wurde mit 2 bis 3 ccm NHO_3 angesäuert und mit einem Strom von weniger als 1,35 Volt Spannung zersetzt. (Freudenberg schreibt 1,3 bis 1,4 Volt vor). Diese Zahl ent-

spricht vollkommen der Zersetzungsspannung des *Cu*-Salzes, die wir bei der Trennung des *Ag* vom *Cu* aus saurer Lösung gefunden haben. Da das Potential des Quecksilbers und des Silbers gegen ihre Lösungen nahezu das gleiche ist, so wird auch die Zersetzungsspannung des Quecksilbers in saurer Lösung, ebenso wie das Silber, etwa 0,9 Volt betragen. Dies ist auch der Grund, weshalb eine Trennung des *Hg* vom *Ag* elektrolytisch undurchführbar ist.

Sowohl die Vermehrung, als auch die Verminderung der zugesetzten Säure, ferner Anwendung verschiedener Temperaturen machten es nicht möglich, das *Hg* in einer brauchbaren Form zu erhalten.

Weil das ausgeschiedene *Hg* ein ganz eigentümliches Aussehen besass, war die Befürchtung nicht unbegründet, dass das *Hg* sich nicht als reines metallisches *Hg* ausgeschieden hatte und deshalb wurde die Abscheidung auf der Kathode daraufhin untersucht. Wenn daran gerieben wurde, floss der Niederschlag teilweise in kleine Kügelchen zusammen, woraus folgt, dass er jedenfalls reines *Hg*-Metall enthielt. Ob hierbei noch eine Quecksilberverbindung, etw Hg_2SO_4 oder $HgCl$, vorhanden war, konnte ich nicht mit Sicherheit entscheiden, weil ihre Menge für eine quantitative Bestimmung jedenfalls nicht ausreichte. Sehr wohl möglich ist es indessen, dass an der Kathode die Reduktion eines Teils der Merkuriionen unvollständig blieb und dass die entstehenden Merkuroionen mit den vorhandenen SO_4- oder *Cl*-Ionen in Gestalt unlöslicher Salze sich neben dem *Hg*-Metall abschieden. Wenn die Elektrolysen genügend lange fortgesetzt worden wären, so hätte jedenfalls eine Reduktion auch dieser Merkurosalze erfolgen müssen und der graue Schein des Quecksilberniederschlages wäre verschwunden.

Freudenberg erwähnt in seiner Arbeit, dass die Trennung bei Anwendung von Merkurosalzen am besten durchführbar sei. Nach obiger Auseinandersetzung ist es leicht ersichtlich, dass er weder aus SO_4- noch Cl_2-Ionenhaltiger Lösung elektrolysieren konnte, sondern von vornherein solche Säuren anwenden musste, die lösliche Merkuroverbindungen geben und die erwähnte Schwierigkeit an der Kathode nicht zeigen.

Um also die Ausscheidung der SO_4- und Cl_2-Verbindungen zu vermeiden, versuchte ich mit den Nitraten beider Metalle zu arbeiten. Da das Kupfernitrat sehr hygroskopisch ist, konnte ich es als solches nicht gut abwägen. Es wäre wohl am einfachsten gewesen, Lösungen der beiden Nitrate herzustellen, den Metallgehalt derselben getrennt elektrolytisch festzustellen und mit abgemessenen Mengen beider Lösungen den eigentlichen Versuch auszuführen. Ich zog es aber vor, beide Elemente in ihrer metallischen Form als Ausgangsmaterial anzuwenden, indem ich aus einer Kupferlösung eine Menge Kupfer auf die Schale ausfällte und nach Wägung desselben eine Quantität metallisches Quecksilber zufügte und beide Metalle dann in NHO_3 unter Erwärmen auflöste, weil dies wohl am nächsten dem gewöhnlich in der Praxis sich darbietenden Falle entspricht. Es hatte aber dies Verfahren den Nachteil, dass es infolge des Eindampfens viel Zeit in Anspruch nahm, und dass sich hierdurch nicht alle Säure entfernen liess, weil sich sonst das gebildete Quecksilbernitrat zu rotem HgO verwandelte und von neuem durch Säuren in Lösung gebracht werden musste.

Die Lösung enthielt also stets eine grosse Menge freier Säure und aus stark saurer Lösung ist die Abscheidung des Quecksilbers bekanntlich nicht gut erreichbar. Dies findet nicht etwa darin den Grund, dass „das abgeschiedene metallische Quecksilber sich wieder in der freien Säure löst." Wäre das Quecksilber in metallischer Form neben der Säure nicht existenzfähig, so würde es überhaupt nicht erst abgeschieden werden. Es würde vielmehr direkt aus der Säure der Wasserstoff in Freiheit gesetzt. Die Zersetzungsspannung des Quecksilbernitrats beträgt nun aber etwa ebensoviel wie die des Silbernitrats, in salpetersaurer Lösung also ca. 0,9 Volt. Die Zersetzungsspannung der Salpetersäure beträgt nach Leblanc (bei normalem Säuregehalt) 1,68 Volt; es ist also ersichtlich, dass unter normalen Umständen die Säure nicht eher zersetzt werden kann als das Quecksilbersalz.

Eine Erklärung können wir aber vielleicht in folgender Überlegung finden:

Der Widerstand der Zelle ist infolge des grossen Säuregehaltes, der die Leitfähigkeit erheblich vergrössert, ein kleiner. Nehmen wir z. B. 0,2 Ω an. Wenn die Stromstärke 5 Amp. beträgt (also „starker Strom"), so würde dann die Spannung an den Polen der Zelle nur 1 Volt, also 0,1 Volt mehr, als die Zersetzungsspannung des Quecksilbersalzes betragen. Wird nun durch diese Potentialdifferenz eine geringe Menge Quecksilber ausgeschieden, so steigt die Zersetzungsspannung der Lösung und es findet keine Ausscheidung von Quecksilber mehr statt.



Demnach ist es erklärlich, weshalb es mir nicht gelungen, aus den nach angegebener Weise hergestellten Lösungen eine nennenswerte Menge Quecksilber auszuscheiden.

B. Trennung aus oxalsaurer Lösung.

Eine Trennung aus den oxalsauren, komplexen Salzen müsste wohl auch ohne weiteres gehen, indem diese Methode zur Quecksilberausscheidung sich sehr gut eignet und auch Kupfer später leicht zu fällen wäre. Doch wurden diese Versuche in den Rahmen meiner Arbeit nicht aufgenommen.

C. Trennung aus Cyankaliumlösung.

Die elektrolytische Trennung des Quecksilbers vom Kupfer aus der Lösung ihrer komplexen Cyansalze ist von Smith und Freudenberg vorgeschlagen und von beiden Experimentatoren mit gutem Resultate angewandt worden.

Das Quecksilbersalz ist weniger komplex, als das entsprechende Silbersalz, es enthält daher mehr Metallionen, die Potentialdifferenz des Metalles gegen die Lösung ist folglich grösser und die Zersetzungsspannung kleiner.

Freudenberg erwähnt, dass er bereits mit einer Spannung von 1,6 Volt eine Abscheidung von *Hg* erhalten konnte. Weil die Zersetzungsspannungen des Quecksilbers und des Kupfers also weiter auseinanderliegen als die des Silbers vom Kupfer, so ist es zu erwarten, dass die Trennung hier eine mindestens ebenso gute, wenn nicht bessere sein wird.

Die Potentialdifferenz des *Hg* gegen seine Cyanidlösung ist ebenso, wie bei dem *Ag* sehr stark abhängig von der Konzentration des Quecksilbers.

Werner v. Bolton (Dissert., Leipzig 1895) hat die Polarisation des *Hg* gegen die Cyankaliumlösung bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Im folgenden gebe ich einige Zahlen seiner Messungen:

$Hg\,CN_2$ g-Mol.	Polarisation d. Kathode
1 : 1	0,551
1 : 24	1,142
1 : 48	1,370
1 : 96	1,492
1 : 384	1,602

Aus diesen Zahlen ist also ersichtlich, dass die Polarisation der Kathode, d. h. der an derselben auftretende Anteil der Gegenkraft von der Konzentration abhängig ist und mit derselben variiert. Je geringer die Anzahl der *Hg*-Ionen ist, desto grösser ist die Gegenkraft.

Aus zweien meiner Versuche 1) und 2) (Tabelle weiter unten) berechnete ich folgende Zersetzungsspannung:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}9 - Z = 0{,}04\,W \\ 1{,}95 - Z = 0{,}07\,W \end{array}\right\} \begin{array}{l} W = 1{,}66\,\Omega \\ Z = 1{,}83 \text{ Volt.} \end{array}$$

Der Normalgehalt der Lösungen an Quecksilber in meinen Versuchen betrug etwa:

Versuch 1)	1 : 90
„ 2)	1 : 45
„ 3)	1 : 27
„ 4)	1 : 20.

Nach den Zahlen von Bolton ist die Polarisation an der Kathode annähernd für den

Versuch 1) 1,492 Volt }
„ 2) 1,370 „ } im Mittel 1,43 Volt,
für Versuch 4) 1,14
Differenz 0,29 Volt.

Demnach werden wir in Versuch 4) eine um circa 0,3 Volt geringere Zersetzungsspannung zu erwarten haben. Wenn wir für den Versuch 4) einen Widerstand gleich dem von 1) und 2) $W = 1{,}66$ annehmen (da ja die Zusammensetzung der Lösung nahezu die gleiche ist) so wird

$$1{,}9 - Z = 0{,}2 \cdot 1{,}66$$
$$Z = 1{,}57,$$

welche Zahl dem erwarteten Wert 1,83 — 0,3 = 1,53 sehr nahe entspricht.

Hier ist wieder zu erwähnen, dass die Zersetzungsspannung stets steigen wird, wenn *Hg* aus der Lösung ausgeschieden wird, d. h. die vorhandene Menge der *Hg*-Ionen kleiner wird. Bolton hat (l. c.) beobachtet, dass, wenn der Normalgehalt des *Hg* unter $^1/_{384}$ sinkt (dies würde für meine Versuchsbedingungen nach Umrechnung etwa 0,05 g angewandte Sublimatmenge betragen), der Zersetzungswert des *KCy* überschritten wird und anstatt des Quecksilbers sich zunächst H_2 ausscheidet. Demnach wäre in diesem Falle eine *Hg*-Ausscheidung nicht mehr unter allen Umständen möglich.

Wird der Gehalt an *Cu* vergrössert, so sinkt dessen Zersetzungsspannung und nähert sich der des Quecksilbers. Hierin ist eine Erklärung zu finden, wesshalb Smith und Fränkel die Trennung nicht durchführen konnten, sobald die Menge des vorhandenen Kupfers 26% überschritt. Bei meinen Versuchen habe ich Kupfer als ca. 0,5 bis 0,6 g $CuSO_4 \cdot 5$ aq in Anwendung gebracht und

konnte infolge dessen gute Resultate erzielen. Die Elektrolyse habe ich bei gewöhnlicher Temperatur, unter Anwendung von 3 g *KCN* durchgeführt. Der berechnete Prozent-Gehalt des $HgCl_2$ an *Hg* beträgt 73,80 %.

Nr.	$HgCl_2$	Gefunden *Hg*	*Hg* in %	Volt	Ampère
1.	0,2500	0,1842	73,60	1,9	0,04
2.	0,5010	0,3695	73,75	1,95	0,07
3.	0,7512	0,5551	73,73	1,8	0,03
4.	1,0000	0,7376	73,76	1,9	0,21

In keinem der Versuche konnte ich die Ausscheidung selbst geringer Spuren *Cu* nachweisen; der Niederschlag war über die ganze Schalenfläche in kleinen Kügelchen fein verteilt, die beim Auswaschen an der Schale festhielten.

Dass die Ausscheidung keine vollkommen quantitative ist, wurde ja bereits aus dem Vorhergesagten ersichtlich, denn gegen Ende der Elektrolyse steigt die Spannung sehr erheblich und zur Ausscheidung der letzten Spuren wäre sogar eine unendlich hohe Spannung nötig.

Bolton hat nachgewiesen, dass das Quecksilber in einer Cyankaliumlösung nur in zweiwertiger und niemals einwertiger Form vorhanden ist und dies ist der Grund, dass ich bei dieser Methode keine Schwierigkeiten hatte, einen guten Quecksilberniederschlag zu erhalten, wie aus saurer Lösung in manchen Fällen.

3. Trennung des Kupfers vom Arsen.

Das Arsen existiert in zwei Valenzformen und zwar 3 wertig und 5 wertig. Das dreiwertige Arsen kann als Metall Salze bilden, d. h. in seiner Lösung als Kation auftreten, wohingegen das 5 wertige nur als Anion bekannt ist. So lange also das Arsen in der höheren Oxydationsstufe vorhanden ist, bietet die Trennung vom Kupfer keine Schwierigkeiten. Enthält aber die Lösung das Arsen in der dreiwertigen Form und als positiv geladenes Ion, so ist eine elektrolytische Trennung fast ausgeschlossen, indem die beiden Metalle in der Spannungsreihe sehr nahe zueinander stehen, sodass auch ihre Zersetzungsspannungen ziemlich denselben Wert besitzen müssen. Ist aber das dreiwertige Arsen als Anion vorhanden, so ist eine Trennung gut möglich.

Weil die Trennung demnach in der Weise ausgeführt werden muss, dass das Kupfer an der Kathode, das Arsen aber an der Anode ausgefällt wird, so kommen bei der Auswahl der Lösung die beiden Gesichtspunkte in Frage, dass

1. das Kupfer leicht auszufällen ist,
2. das Arsen als Anion existenzfähig ist und nicht leicht in solche Verbindungen übergeführt werden kann, in denen es als Kation auftritt.

Zur Ausführung seiner Versuche hat Freudenberg benutzt:

1. saure Lösungen,
2. ammoniakalische und
3. Cyankalium-Lösungen.

Die Zersetzungsspannung der Kupfersalze in saurer Lösung beträgt, wie wir schon vorher gesehen haben, ca. 1,34 Volt. Freudenberg hat aus salpeter- und schwefelsauren Lösungen mit ca. 1,9 Volt gearbeitet. Ich habe meine Versuche mit schwefelsauren Lösungen angestellt. Das Arsen habe ich als Kaliumarseniat (K_3AsO_4) angewendet, und zwar in verschiedenen Mengenverhältnissen, wie dies aus der Tabelle ersichtlich ist. Die Versuche habe ich bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und benötigte die Ausfällung im Mittel 12 Stunden.

Aus meinen Versuchen 1) und 4), wo der Säuregehalt ein gleicher ist (also annähernd gleicher Widerstand), berechnet sich:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}6 - Z = 0{,}01\,W \\ 1{,}8 - Z = 0{,}04\,W \end{array}\right\} \begin{array}{l} W = 8{,}6\ \Omega \\ Z = 1{,}51 \text{ Volt.} \end{array}$$

Dieser Wert entspricht der erwarteten Zahl, da ja die Kupferionenmenge durch die Gegenwart der H_2SO_4 vermindert und folglich die Zersetzungsspannung erhöht wird.

$CuSO_4 \cdot$ 5 aq.	K_3AsO_4	Gefunden *Cu*	*Cu* in %	Volt	Amp.	Säure ccm	Dauer
0,2060	0,0771	0,0528	25,43	1,6	0,01	10	Nacht
0,5142	0,1255	0,1299	25,45	1,6	0,008	15	23 St.
1,0324	1,1396	0,2622	25,39	1,75	0,02	20	Nacht
1,0935	1,0073	0,2768	25,31	1,8	0,04	10	Nacht

Die Abscheidung war immer gut und konnte ich in keinem Falle Arsen im Kupferniederschlage nachweisen.

Wenn die Spannung zu hoch wird, geht ein Teil des Arsens in den Niederschlag als grauer Anflug über, indem wahrscheinlich das 5 wertige Arsen zu 3 wertigem reduziert wird; das so entstandene 3 wertige Arsen kann sich zum Kation umwandeln und so auf der Kathode sich ausscheiden. Dieser Fall

tritt dann am leichtesten ein, wenn das resp. Säureion mit dem 3wertigen Arsen eine Salzverbindung eingeht. So ist dies am leichtesten der Fall in einer salzsauren, weniger in einer salpetersauren, am wenigsten in einer schwefelsauren Lösung. Auch mit dem Cyanwasserstoff bildet das Arsen nur schwer Salze. Daher kann eine Trennung vom Kupfer in Cyankaliumlösung ebenfalls ausgeführt werden.

In alkalischer Lösung wird Arsen wohl niemals als Kation vorhanden sein können, da die Arsenoxyde stark saure Eigenschaften besitzen. Freudenberg schlug deshalb die Trennung aus ammoniakalischer Lösung vor. Diese Versuche wiederholte ich, indem ich die Lösung beider Salze mit NH_3 alkalisch machte und NH_3 so weit in Überschuss zufügte, bis nach gutem Umrühren die tiefblaue Farbe des Kupferammoniumsulfats blieb. Das Ende der Reaktion konnte am vollständigen Verschwinden der blauen Farbe wahrgenommen werden.

Als Zersetzungsspannung nach meinen Versuchen (Tabelle weiter unten) ergaben sich folgende Werte:

Versuche 1) 2)

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}75 - Z = 0{,}03\,W \\ 1{,}65 - Z = 0{,}025\,W \end{array}\right\} \begin{array}{l} W = 20\,\Omega \\ Z = 1{,}15 \text{ Volt.} \end{array}$$

Versuch 4) 3)

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}85 - Z = 0{,}04\,W \\ 1{,}65 - Z = 0{,}025\,W \end{array}\right\} \begin{array}{l} W = 14\,\Omega \\ Z = 1{,}29 \text{ Volt.} \end{array}$$

Im folgenden gebe ich die Zusammenstellung meiner Versuche:

$CuSO_4 \cdot$ 5 aq.	K_3AsO_4	Gefunden Cu	Cu in %	Volt	Amp.	Dauer
0,2068	0,1877	0,0517	25,00	1,75	0,03	Nacht
0,3050	0,5134	0,0770	25,27	1,65	0,025	Nacht
0,5804	1,0514	0,1471	25,34	1,8	0,025	9 St.
1,0242	0,2851	0,2590	25,28	1,85	0,04	20 St.



ELEKTROLYTISCHE SCHEIDUNG DES KUPFERS VON DER GRUPPE DER POSITIVEN METALLE (NICKEL, KOBALT, EISEN, ZINK) FÜR TECHNISCHE ZWECKE.

Von Dr. *B. Neumann*, Aachen.

(Schluss.)



Der vom Kupfer befreite Elekrolyt ist noch keine reine Nickelsulfatlösung, sondern enthält als Verunreinigung noch Eisen. Letzteres würde bei der Weiterverarbeitung der Lauge auf Elektronickel sich zugleich mit dem Nickel abscheiden (Förster*), muss also vorher aus der Lauge entfernt werden. Mehrere Patentschriften geben als Mittel zur Entfernung des Eisens aus Salzlösungen, welche für Elektrolyten bestimmt sind, an, dass man „in bekannter Weise“ Luft hindurchbläst. Jeder aber, dem überhaupt von dieser Ausfällung etwas „bekannt“ ist, weiss nur, dass die Ausfällung auf diese Weise nicht möglich ist. Der folgende Versuch möge diese Thatsache illustrieren. Drei Liter einer bei 20° gesättigten Lösung von Nickelammonsulfat wurden mit einer Lösung von 30 gr Ferrosulfat versetzt, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Die klare Flüssigkeit wurde in einem in ein Wasserbad eingesetzten offenen Glasgefässe auf 70° erhitzt. Durch ein Glasrohr mit sechs Armen und ebensoviel Öffnungen wurden stündlich 200 l Luft durch die Lauge geblasen. Beim Erhitzen fiel zunächst ohne Blasen etwas Eisenoxyd aus. Durch das Lufteinblasen wurden entfernt in der

1.	2. u. 3.	4. u. 5.	6. u. 7.	8. u. 9.	10. u. 11. Stunde
0,645	0,486	0,414	0,380	0,360	0,360 g Eisenoxyd,

12. u. 13.	14. u. 15.	16. u. 17.	18. u. 19. Stunde
0,360	0,300	0,270	0,195 g Eisenoxyd.

In der 20. Stunde zersprang das Gefäss mit der Lösung.

Da die ursprüngliche Menge des zugesetzten Eisensalzes einer Menge von 8,63 gr Eisenoxyd entspricht und durch das Hindurchblasen von Luft in 20 Stunden nur 3,77 gr Eisenoxyd entfernt worden sind, so wird ersichtlich, dass das Verfahren, Eisen durch Einblasen von Luft zu entfernen, technisch brauchbare Resultate nicht ergiebt.

Versuche mit Kupfer-Zink-Anoden.

Eine ganz ähnliche Versuchsreihe, wie mit den Kupfer-Nickel-Anoden wurden mit Kupfer-Zink-

*) Diese Zeitschrift 1897. IV, 160.

Anoden (Messing) ausgeführt. Der Apparat und die Versuchsanordnung war ganz dieselbe wie vorher, die Anoden bestanden aus $^1/_2$ cm starken gewalzten Messingblechen. Die von dem Elektrolyten bedeckte Fläche der Anoden und Kathoden betrug wieder 100 qcm. Die Zusammensetzung der Anode war 65,35 Kupfer; 34,24 Zink; 0,30 Blei; 0,10 Eisen. Der Elektrolyt wurde hergestellt durch Lösen von 100 g Kupfersulfat im Liter Wasser unter Zusatz von 50 g Schwefelsäure, er enthielt 23,44 % Kupfer und 4,0 % freie Schwefelsäure. Die Menge der Lauge betrug 4 Liter; das spezifische Gewicht derselben war 1,075 bei 50°. Der Durchfluss des Elektrolyten war so reguliert, dass 1 Liter Lauge in 3 Minuten abfloss; der Inhalt jeder Zelle wechselte also in ungefähr $1^1/_2$ Minuten. Die Temperatur des Elektrolyten wurde während der Dauer des Versuchs aus den früher besprochenen Gründen auf 50° gehalten.

Der Verlauf des Prozesses wurde in derselben Weise verfolgt wie bei dem vorhergehenden Versuche, nur wurde die Veränderung im Elektrolyten alle 2 Stunden, die Zu- und Abnahme der Elektroden alle 4 Stunden festgestellt. Die Elektrolyse wurde 46 Stunden lang im Gang gehalten. Die Resultate sind wieder in eine Tabelle II eingetragen.

Die ersten Spalten zeigen wieder die beständige Abnahme des Kupfers, den gleichzeitigen Eintritt des Zinkes und Eisens und die Schwankungen im Schwefelsäuregehalte. Weiter sind das spezifische Gewicht der Lösung, die Elektrodengewichte, ihre Ab- und Zunahme, die Stromdichten und die Temperaturen eingetragen. Die Zahlen sind ohne weiteres verständlich. Um den Verlauf des Kupfer-Austrittes und des Zink- und Eisen-Eintrittes deutlicher zu veranschaulichen, sind die einzelnen Resultate in Fig. 164 in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Abscissen stellen die Stunden vor, die Ordinaten den Metallgehalt in Grammen pro 1 Liter; der Massstab ist derselbe wie in Fig. 156. Kurve *A B* zeigt den Abfall des Kupfers, *C D* den Eintritt und die Zunahme des Zinkes, *C F* die des Eisens; *A E* giebt den Gesamtgehalt der Lösung an Metallen an. Betrachtet man den Verlauf der

Tabelle II.

Stunden	Gehalt des Elektrolyten in 10 Kubikcentimetern						Spezifisches Gewicht	Gewicht der Elektroden				Stromdichte pro 1 qm		Temperatur °C.
	Kupfer g	Differenz g	Zink g	Differenz g	Eisen g	Freie Schwefelsäure g		Kathoden g	Differenz g	Anoden g	Differenz g	Anfang Amp.	Ende Amp.	
0	0,2344	0,0032	0,0000	0,0089	0,0017	0,4000	1,075	561,20	14,75	1052,30	15,80	135		50
2	0,2312	0,0042	0,0089	0,0084			1,075	575,95		1036,50			130	50
4	0,2270	0,0113	0,0173	0,0110					30,60		31,90	130	125	50
6	0,2157	0,0167	0,0283	0,0129	0,0019		1,075	606,55		1004,60		125	120	50
8	0,1990	0,0182	0,0412	0,0145					27,55		29,20	120	120	50
10	0,1808	0,0143	0,0557	0,0138	0,0021	0,3826	1,075	634,10		975,40		120	115	50
12	0,1665	0,0138	0,0695	0,0129					27,80		29,20	120	120	50
14	0,1527	0,0131	0,0824	0,0127	0,0024		1,075	661,90		946,20		120	115	50
16	0,1396	0,0132	0,0951	0,0124					25,10		26,40	115	115	50
18	0,1264	0,0104	0,1075	0,0116	0,0026		1,075	687,00		919,80		115	110	50
20	0,1160	0,0098	0,1191	0,0109					23,70		24,40	110	100	50
22	0,1062	0,0096	0,1300	0,0099	0,0028		1,075	710,70		895,40		105	100	50
24	0,0966	0,0092	0,1399	0,0090					21,45		22,40	100	90	50
26	0,0874	0,0097	0,1489	0,0086	0,0029	0,3762	1,075	732,15		873,00		95	90	50
28	0,0777	0,0098	0,1575	0,0082					20,15		21,40	90	80	50
30	0,0679	0,0087	0,1657	0,0075	0,0032		1,070	752,30		851,60		90	80	50
32	0,0592	0,0084	0,1732	0,0072					18,60		19,60	90	80	50
34	0,0508	0,0076	0,1804	0,0070	0,0034		1,070	770,90		832,00		85	80	50
36	0,0432	0,0066	0,1874	0,0062					15,90		18,20	80	80	50
38	0,0366	0,0056	0,1936	0,0052	0,0036		1,065	786,8		813,80		80	80	50
40	0,0310	0,0054	0,1988	0,0048					13,60		14,80	80	70	50
42	0,0256	0,0046	0,2036	0,0044	0,0038	0,3227	1,065	800,40		799,00		75	70	50
44	0,0210	0,0040	0,2080	0,0039					10,70		11,70	70	60	50
46	0,0170		0,2119		0,0040	0,3213	1,060	811,10		787,30		60	60	50

Kurven näher, so treten wieder dieselben Erscheinungen, wie sie bei der Kupfer-Nickel-Legierung besprochen sind, zu Tage: Am Anfang ein etwas langsamerer Eintritt des Zinkes (*C D*); gegen Ende, infolge der verringerten Stromstärke, eine weniger schnelle Zunahme als in den mittleren Stunden. Dasselbe Verhalten zeigt die Kupferkurve *A B*. Hierbei ist der bei der Elektrolyse der Kupfer-Nickel-Legierung so hervortretende starke Kupferaustritt in der ersten Stunde viel weniger bemerkbar. Die

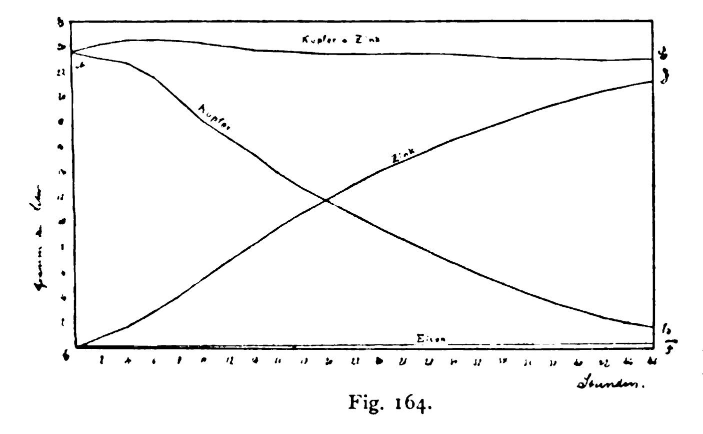


Fig. 164.

Erklärung hierfür liegt darin, dass die Anoden bereits an ihrer Oberfläche angegriffen waren durch Benutzung bei einem später noch zu besprechenden Versuche, welcher jedoch nicht zn Ende geführt werden konnte. Eisen, welches schon als Verunreinigung im Elektrolyten vorhanden war, nimmt, da es nur in geringer Menge im Messing vorkommt, nur wenig im Elektrolyten während des Verlaufes der Elektrolyse zu. Da die Temperatur der Lauge immer auf 50° erhalten wurde, so verdunstete in kurzer Zeit eine ziemliche Menge Wasser; in dem Bestreben, dasselbe immer gleichmässig wieder zu ergänzen, um die gleiche Konzentration beizubehalten, ist offenbar etwas zu viel des Guten geschehen, denn sowohl die Reihe der spezifischen Gewichte zeigt gegen Ende eine geringe Abnahme der Dichte, als auch die Reihe mit dem Gehalt an freier Schwefelsäure. Da der Gesamtgehalt der Metalle fast bis zum Ende der gleiche bleibt und auch die Äquivalentgewichte der Metalle nicht weit auseinanderliegen, so hätte auch die Menge der freien Schwefelsäure ungefähr dieselbe bleiben müssen, wenn nicht eine geringe Verdünnung der Lösung stattgefunden hätte. — Die Feststellung der Anoden- und Kathodengewichte wurde auf einer weniger rohen Wage vorgenommen als vorher. Die Zunahme der Kathoden nimmt anfangs, wie die Reihe der „Differenzen" zeigt, einen etwas ansteigenden Verlauf trotz der Abnahme der Stromstärke, sinkt aber bald nachher mit abnehmender Stromstärke herunter. Das gleiche Bild zeigt die Abnahme der Anode. Hierbei wiederholt sich die Beobachtung, dass die Abnahme der Anoden grösser ist, als die Zunahme der Kathoden; die Lösung hätte also eigentlich metallreicher werden müssen, wenn die unabsichtliche Verdünnung diese Wirkung nicht aufgehoben hätte. Die Erklärung für die grössere Abnahme der Anoden ist dieselbe wie bei dem ersten Versuche, Zink ist jedoch noch positiver wie Nickel, wirkt also noch energischer, trotzdem das Mengenverhältnis 35 *Zn* : 65 *Cu* hier noch ungünstiger liegt als vorher 50 *Ni* : 50 *Cu*. Die Stromdichte betrug anfangs 135 Amp. pro qm bei einer Temperatur von 50°, während dieselbe bei dem Kupfer-Nickel-Versuche anfangs 210 Amp. bei nur 30° war. Zu bedenken ist hierbei jedoch, dass im letzteren Falle der Elektrolyt fast doppelt soviel Kupfersulfat und doppelt soviel freie Schwefelsäure enthielt. Den Verlauf der Stromstärke während der 46 Stunden

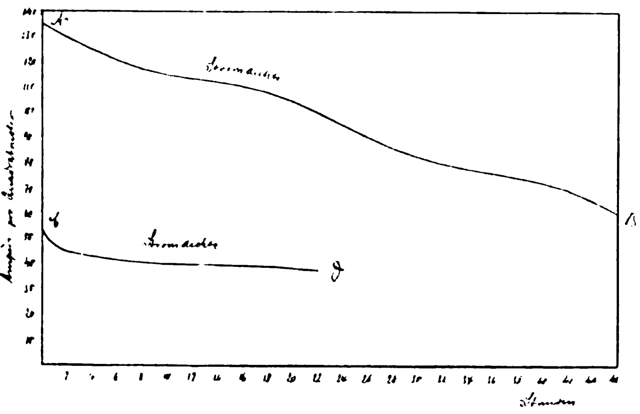


Fig. 165.

giebt die Kurve *A B* in Fig. 165 wieder; dieselbe ist in denselben Massen gezeichnet wie Fig. 157. Der Verlauf der beiden Kurven ist einander insofern ähnlich, als beide anfangs etwas schneller abfallen, dann langsamer heruntergehen und zuletzt wieder steiler abfallen. Der Abfall bei der Nickel-Kupfer-Legierung ist jedoch ein viel rapiderer, denn nach der 32. Stunde waren beide auf einer Stromdichte von 80 Amp. angelangt, während erstere mit 75 Amp. mehr begonnen hat. Die Temperatur wurde immer auf derselben Höhe von 50° gehalten.

Ein anderer Versuch mit Messing-Anoden wurde vor dem eben besprochenen angestellt, konnte jedoch

nicht zu Ende geführt werden, da das Gefäss mit dem Elektroden nach der 8. Stunde zersprang. Der Elektrolyt enthielt in diesem Falle 150 gr Kupfersulfat und 50 gr Schwefelsäure im Liter, seine Menge betrug 4 Liter. Die Anoden waren dieselben wie vorher, die Temperatur betrug 50 ^{0}, das spez. Gewicht 1,105. Der Verlauf der Elektrolyse in den 8 Stunden ist dem am Anfange des vorigen Versuches ganz ähnlich. Die Stromdichte betrug anfangs 140 Amp., am Ende 120 Amp. Das spezifische Gewicht blieb dasselbe. Es wurde

	niedergeschlagen an der Kathode Kupfer	gelöst an der Anode Kupfer + Zink
1. Stunde	9,05 gr	8,85 gr
2. u. 3. „	je 8;18 „	je 7,68 „
4. u. 5. „	„ 7,80 „	„ 7,36 „
6. u. 7. „	„ 7,70 „	„ 7,28 „
8. „	7,60 „	„ 7,17 „

Hierbei tritt die Erscheinung deutlicher hervor, dass in den ersten Stunden mehr Kupfer aus der Lösung herausgeht, als von der Anode nachgeliefert wird, der Elektrolyt wird also anfangs schneller kupferärmer als im späteren Verlaufe der Elektrolyse. Auffallend ist vielleicht, dass die Anoden weniger Metall an die Lösung abgeben, als an der Kathode ausgefällt wird; dies wird dadurch erklärlich, dass hier frische gewalzte Messingblechanoden benutzt wurden, deren äussere harte Haut dem Stromangriff ziemlich hartnäckig widerstand. Diese Erscheinung ist also bei den Messingelektroden ebenso scharf ausgeprägt, wie bei den gegossenen Kupfer-Nickel-Anoden.

Die Messingelektroden hatten während der Elektrolyse eine bedeutende Abnahme erlitten; die Auflösung der Metallschicht war aber hier, im Gegensatz zu den gegossenen Kupfer-Nickel-Anoden, ganz gleichmässig vor sich gegangen, so dass die Oberfläche der Elektroden am Ende der 46. Stunde ganz glatt war, nur die Randpartieen waren etwas stärker angegriffen. Bei einer so gleichmässigen Auflösung ist der Anodenzerfall wesentlich beschränkter, die Ausnützung der Platten eine bedeutend bessere. Es ist eine rein kaufmännische Frage, ob es sich nicht lohnen würde, auch im Grossen Metallanoden vor dem Einhängen zu walzen. Die Anodenoberfläche verlor bei der Elektrolyse sehr bald ihre gelbe Farbe und überzog sich schon gegen Ende der 2. Stunde mit einem schwarzbraunen Überzuge, welcher sich sehr leicht abreiben liess. Derselbe wurde von Zeit zu Zeit entfernt; er bestand aus Bleisuperoxyd, aus dem das Messing verunreinigenden Blei. Durch diese Bleisuperoxydabscheidung entsteht in der Zelle ein Strom in umgekehrter Richtung, welcher den Hauptstrom schwächt und somit die Stromstärke vermindert. Bemerkenswert ist folgende Erscheinung an der Anode: oberhalb der Linie, wo der Flüssigkeitsspiegel an die Messingplatte grenzt, liefen zahlreiche stark verästelte Kanäle nach oben, auf deren Rändern sich immer ein schmaler Kupferstreifen hinzog. Diese Erscheinung kann als Beweis für die Richtigkeit jener Annahme gelten, welche bei der Kupfer-Nickel-Elektrolyse zur Erklärung des grösseren Nickel-Eintritts gemacht wurde. — Die Kathoden bestanden wieder aus dünnen Kupferblechen; sie überzogen sich anfangs mit hellrotem, dichtem Kupfer, welches jedoch auch wieder nach einem bestimmten Zeitpunkte anfing dunkler zu werden; nachher trat bei der 27. Stunde Knospenbildung ein, aber erst bei der 40. Stunde waren die Knospen so locker, dass sie abgerieben werden konnten. Ende der 46. Stunde war das Kupfer so schwammig, dass es von selbst abfiel. Die Elektrolyse wurde trotz der schlechten Kupferbeschaffenheit fortgesetzt um den Verlauf des Prozesses weiter zu verfolgen. Die Entfernung des Kupfers und des Eisens aus der Zinklauge wurde hier nicht ausgeführt.

Verhalten von Kupfer und Eisen.

Könnte man eine Anode, bestehend aus Kupfer und Eisen, in metallischem Zustande in einen Elektrolyten hängen, wie vorher das Messing und die Nickel-Kupfer-Legierung, so wäre der Verlauf der Elektrolyse jedenfalls ganz der gleiche wie vorher; die Metall-Legierung existiert aber in ähnlichen Mischungsverhältnissen nicht. Es liegen aber bereits technische Versuche vor, welche denselben Gegenstand betreffen, nämlich die Versuche von Marchese, den Kupferstein durch Elektrolyse zu Gute zu bringen. Hierbei wurde als Anoden ein Material benutzt, welches rund 30 % Kupfer, 40 % Eisen und 30 % Schwefel enthielt, auch an Kupfer ärmere Steine sind zu Versuchen benutzt worden. Durch den vorhandenen Schwefel, welcher sich bei der Elektrolyse als solcher an der Anode abscheidet, wird der Prozess weniger durchsichtig, die Trennung von Kupfer und Eisen verläuft aber wie bei den Metallanoden: Kupfer scheidet sich ab, Eisen geht als Ferrosalz in Lösung. Ein Teil

des Ferrosalzes wird durch den Strom in Ferrisalz übergeführt. Der Elektrolyt, erhalten durch Auslaugen von geröstetem Kupferstein, enthielt 27 bis 28 g Kupfer, ca. 15 g Eisen im Liter und überschüssige Schwefelsäure (Cohen*). Hierbei reicherte sich der Elektrolyt ebenfalls derart mit Eisensalzen an, dass er abgezogen werden musste. Der Rest von Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt, die rückständige Lauge auf Eisenvitriol oder Schwefelsäure verarbeitet. Bei diesen Versuchen wuchs der Widerstand in den Bädern ebenfalls mit der Länge der Zeit. Anfangs erhielt man vorzüglich reines Kupfer; war der Elektrolyt mit Eisensalzen stark angereichert, so wurde nur noch unreines Kupfer erzielt. Es treten also hierbei dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Elektrolyse der vorher besprochenen Legierungen.

Schlussfolgerungen.

Aus den vorstehenden Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

Legierungen des Kupfers mit den positiveren Metallen Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Aluminium, lassen sich, wenn dieselben als Anoden in einen Elektrolyten, bestehend aus einer freie Schwefelsäure enthaltenden Kupfersulfatlösung, eingehängt werden, in der Weise durch Elektrolyse trennen, dass Kupfer allein zur Kathode wandert und abgeschieden wird, während die positiveren Metalle in Lösung bleiben. Die Spannung pro Bad darf 0,5 Volt nicht viel überschreiten. Mit fortschreitender Elektrolyse reichert sich der Elektrolyt stark mit den positiven Metallen an, während Kupfer mehr und mehr aus der Lösung verschwindet; bei fortschreitender Verdünnung des Kupfers in der Lösung wächst der Widerstand im Bade, die Stromausbeute sinkt. Hand in Hand mit der quantitativen Abnahme der gewinnbaren Kupfermenge geht eine qualitative Verschlechterung der Kupferbeschaffenheit, so dass die Elektrolyse praktisch bei einem gewissen Punkte abgebrochen werden muss. Die Abscheidung des braunroten pulvrigen Kupfers ist, wie durch die Versuche von Förster und Seidel bewiesen wird, gebunden an eine bestimmte geringe Konzentration der Kupferionen in der Lösung. Bei der Elektrolyse von Kupferlegierungen muss also, da die Kupfermenge abnimmt, bei einer gewissen Verdünnung schwammiges Kupfer auftreten. Zusatz freier Säure kann die Entstehung desselben nicht aufhalten; im Gegenteil, nach dem Massenwirkungsgesetz wird in einer sauren Kupfer-Zink- oder Nickellösung bei gleicher absoluter Anzahl der Kupferionen die Schwammbildung relativ eher auftreten als in einer neutralen Kupfersulfatlösung. Ist diese Betrachtung richtig, dann muss die Behauptung verschiedener Autoren falsch sein, als Elektrolyt für derartige Elektrolysen Schwefelsäure allein zu verwenden. In einem solchen Elektrolyten fehlen anfangs alle Kupferionen; treten auch in kurzer Zeit solche in die Lösung, so ist doch das relative Mengenverhältnis zwischen Kupfer- und Wasserstoffionen so ungünstig, dass sich für längere Zeit pulvriges Kupfer abscheiden muss. Der experimentelle Beweis hierfür folgt. In dem bisher benutzten Apparate wurde wieder die Kupfer-Nickel-Legierung der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, wobei als Elektrolyt eine 10prozentige Schwefelsäure diente. Die Laugenmenge betrug 4 Liter, die Temperatur 50°, das spezifische Gewicht 1,050, Die Badspannung 0,4 Volt. Die Elektrolyse war 10 Stunden im Gange und ergab folgende Resultate:

Tabelle III.

Stunden	Gehalt des Elektrolyten in 10 ccm		Spezifisches Gewicht	Stromdichte pro 1 qm Amp.	Gewicht der Elektroden		Temperatur
	Kupfer g	Nickel g			Anoden g	Kathoden g	
1	0,0000	0,0000	1,050	50	1622,3	795,5	50°
2			1,050	45	1621,5	795,4	50°
6	0,0028	0,0035	1,050	45	1619,6	796,0	50°
10	0,0034	0,0055	1,050	40	1617,4	796,5	50°
14	0,0044	0,0074	1,050	40	1615,2	797,1	50°
18	0,0050	0,0100	1,050	40	1612,7	797,7	50°

Spalte 2 und 3 zeigen den sehr langsamen Eintritt des Kupfers und Nickels in die Lösung. Von dem Kupfer, welches an der Anode gelöst wird, bleibt, wie Spalte 2 zeigt, ein bestimmter Teil in Lösung, während ein anderer Teil an den Kathoden abgeschieden wird. Das Kupfer an der Kathode ist aber bis zu Ende von so pulvriger Beschaffenheit, dass es teilweise während der Elektrolyse abfiel; die Zunahme der Kathoden in der vorletzten Spalte giebt also nicht alles Kupfer an, welches thatsächlich nach der Kathode gegangen ist. Es lässt sich auch hier wieder zeigen, dass mehr Nickel wie Kupfer an der Anode in Lösung geht. Nach 20stündiger Elektrolyse war das Kupfer immer noch nicht in brauchbarer Form zu erhalten, sondern

*) Diese Zeitschr. 1894, I. 50.

blieb schwammig Der Versuch war unter ganz gleichen äusseren Verhältnissen vorgenommen, wie vorher; trotzdem betrug die grösste Stromdichte am Anfang nur rund 50 Amp. gegenüber 220 bezw. 135 bei den früheren Versuchen. Die in Fig. 165 mit eingezeichnete Kurve *CD* zeigte den Verlauf der Stromstärke. Die niedrige Stromstärke wird verursacht durch eine starke Polarisation; denn am Anfang findet eine starke Wasserstoffentwicklung statt. Die Stromstärke betrug im ersten Moment 110 Amp., sank aber sofort auf 50 herunter. Fig. 166 ist in demselben Massstabe wie die vorhergehenden Figuren gezeichnet und giebt graphisch den Eintritt der beiden Metalle in den Elektrolyten wieder. Dieser Versuch beweist deutlich, dass Schwefelsäure als Elektrolyt für derartige Trennungen von Legierungen nicht zu gebrauchen ist.

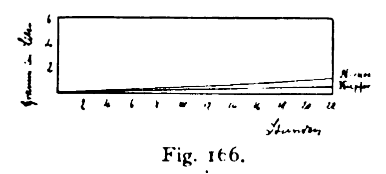


Fig. 166.

Weiter geht aus den früheren Versuchen hervor, dass bei Benutzung der Legierungen als Anoden, entgegen Behauptungen von anderer Seite, eine absolut kupferfreie Lauge nicht zu erzielen ist. Die Entfernung der Kupferreste aus der Lösung geschieht billiger durch Schwefelwasserstoff als durch Elektrolyse mit unlöslichen Anoden oder solchen aus dem positiveren Metalle. Der Eisengehalt lässt sich durch Einblasen von Luft auch in der Wärme nicht entfernen.

In derselben Weise wie die genannten Legierungen, würden sich Neusilber, Aluminiumbronze und ähnliche Legierungen zerlegen lassen.

Dieselben Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse der besprochenen Legierungen auftreten, müssen auch bei der elektrolytischen Verarbeitung von Kupfer- und Kupfer-Nickel-Steinen auftreten. Die Elektrolyse derselben muss in den angegebenen Grenzen gelingen, wenn man die Versuche mit möglichst hochhaltigen Steinen beginnen wollte, wie sie im Converter leicht zu erhalten sind. Da es auf einer österreichischen Hütte gelungen ist, Rohkupfer mit 20% Verunreinigungen zu raffinieren, so muss auch die Elektrolyse von Kupfersteinen möglich sein. In jüngster Zeit findet sich auch in den Zeitschriften die Notiz, dass in Russland die elektrolytische Verarbeitung von Kupfersteinen gelungen sein soll. Für die Verarbeitung canadischer Nickelsteine wird die Elektrolyse in Amerika ebenfalls in geringem Massstabe benutzt. Hierfür wird sie in Zukunft jedenfalls noch von besonderer Bedeutung werden.



EINIGES ÜBER METALL-NIEDERSCHLÄGE.

Von *F. Winteler*, Darmstadt.



Eine Hauptschwierigkeit beim Niederschlagen von Metallen aus ihren wässrigen Lösungen besteht wohl darin, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die Schicht glänzend, festhaftend und in beliebiger Dicke erhalten werden kann.

Die verschiedenen Metalle verhalten sich bekanntlich sehr ungleich und müssen für jedes einzelne die geeigneten Bedingungen erst ausprobiert werden.

Eine auffallende Eigenschaft ist das Abblättern so vieler Metalle, sobald eine gewisse Dicke der niedergeschlagenen Schicht erreicht ist; eine weitere Unannehmlichkeit ist die Bildung einer pulvrigen Masse, sobald die Stromstärke, bezogen auf eine gewisse Kathodenoberfläche, eine maximale Grenze überschreitet.

Das nächstliegende Beispiel für ersteres ist wohl das Nickel, für letzteres das Kupfer.

In seiner eingehenden Arbeit „Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässrigen Lösungen seines Sulfats und Chlorids“ fand Prof. Förster*) kürzlich, dass die Entstehung des abblätternden, spröden Nickels sich leicht vermeiden lässt, durch Erwärmung des Bades auf 50—90°. Zu ähnlichen Resultaten sind sowohl bei analytischen Arbeiten, wie bei Niederschlägen behufs technischer Gewinnung auch andere Autoren gekommen; doch die Begründung ist in der neuen Litteratur nicht vorhanden und wird auch als unbekannt angegeben.

*) Zeitschr. f. Elektrochemie 1897, Heft 6.



Nicht uninteressant sind daher die Arbeiten einiger älteren Autoren, in denen schon mit aller Deutlichkeit darauf hingewiesen wird, dass die vom Kathodenniederschlag absorbierte Menge Wasserstoff von sehr bedeutendem Einfluss auf das physikalische Verhalten ist und dass öfters nicht nur eine mechanische Absorption, sondern in verschiedenen Fällen eine Legierung von Metall und Wasserstoff angenommen werden muss.

Da diese Arbeiten nicht mehr allgemein zugänglich sein dürften, sei es mir gestattet, das hier in Betracht kommende daraus wiederzugeben und einige selbstgemachte Beobachtungen anzufügen.

Als erster konstatiert Graham*) die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladiummetall, indem dasselbe sein Volum vergrössert und gleichzeitig sein spezifisches Gewicht verringert. Die Absorption geschieht am besten bei Anwendung eines Palladiumbleches als Kathode in verdünnter Schwefelsäure; weitere Versuche stellt Poggendorff**) an.

Eine Palladiumplatte 118×28 mm — $d = 0,1$ mm als Kathode in verdünnte Schwefelsäure gestellt — beginnt sich schon nach wenig Minuten von der gegenüberstehenden Platinanode abzubiegen und allmählich ganz bedeutend zu krümmen. Nach einiger Zeit hat die Krümmung das Maximum erreicht und nun tritt eine Biegung in entgegengesetzter Richtung ein, d. h. die Platte richtet sich erst gerade und krümmt sich in kurzer Zeit sehr stark nach der Anode zu, mit welcher bei einer Entfernung von 1 cm Kurzschluss eintreten kann. Offenbar haben die beiden Krümmungen ihren Grund darin, dass sich die dem Platin zu- und abgewandte Seite der Palladiumplatte successive mit Wasserstoff sättigt und infolgedessen ausdehnt, in ähnlicher Weise, wie es bei einer Brequet'schen Feder durch Temperaturveränderungen geschieht. Die der Anode abgewandte Seite scheint auffallenderweise im Verlauf des Versuchs mehr Wasserstoff zu enthalten, wie die derselben zugewandte Seite. Bekannt ist, dass der Wasserstoff durch Erhitzen des Palladiumbleches wieder entweicht. Wird die Platte aus der Flüssigkeit herausgenommen, abgetrocknet und erhitzt, so krümmt sie sich aber wieder im entgegengesetzten Sinne ausserordentlich rasch und stark, dass sie förmlich wie aufgerollt erscheint.

*) Journ. f. pr. Ch. 106, p. 426.

**) Monatsber. d. Acad. d. Wissensch. Berlin, Febr. 69.

Bei diesen Verlängerungen und Verkürzungen erleiden auch die Querdimensionen derselben eine Veränderung. Namentlich wenn man den Prozess der Beladung und Austreibung durch Hitze mehrmals wiederholt, kann man wahrnehmen, dass die Platte nicht allein kürzer, sondern auch schmäler und dicker geworden ist. Nach sechsmaliger Wiederholung jenes Prozesses hatte die Platte 8,0 mm an Länge und 1,5 mm an Breite verloren, dagegen reichlich 0,1 mm an Dicke gewonnen. Diejenige Dimension der Platte also, welche beim Auswalzen komprimiert wird, dehnt sich aus und die beiden andern, nach denen das Metall gestreckt wird, schrumpfen zusammen.

Dass ein Palladiumdraht bei seiner Verkürzung dicker wird hat bereits Graham durch die Abnahme des spezifischen Gewichts bewiesen.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Palladium kommen nun auch bei Platin und nach Lenz*) auch beim elektrolytisch niedergeschlagenen Eisen vor.

Eisen fällt aus neutraler, wie saurer Lösung mit feinkörnigem Gefüge, ohne dass unter dem Mikroskop Krystalle wahrnehmbar sind. Es ist hellgrau sammtartig und besitzt eine auffallend grosse Härte, nämlich 5,5. Es wird von Feldspath geritzt, ritzt aber selbst Apatit und wird von der Feile fast gar nicht gefasst. Ausserdem ist es sehr brüchig. Dünne Blättchen lassen sich zwischen den Fingern verreiben. Ein Stück von 2 mm ist leicht zerbrechbar. Wird das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur auf einer dünnen Kupferplatte niedergeschlagen, so krümmt sich letztere, sobald die Schicht eine gewisse Dicke erreicht hat. Die konkave Seite ist nach der Anode zu gerichtet. Ist das Kathodenblech sehr dick, so tritt keine Krümmung ein, aber beim Ablösen krümmt sich das Eisen zu einer cylinderförmigen Fläche mit horizontaler Axe. Auf poliertem Kathodenblech wird eine sammtartige, fehlerlose Oberfläche bei gewöhnlicher Temperatur gut erhalten, doch tritt leicht Ablösung ein. Sobald die Schicht eine grössere Dicke erreicht, zeigen sich deutlich Blasenbildungen, kenntlich als kleine Vertiefungen von ovaler Gestalt mit nach oben gekehrter und gestreckter Spitze.

Viele der angeführten Eigenschaften verliert das Eisen, sobald es geglüht wird. Die auffallende Härte nimmt ab. Die Brüchigkeit schwindet nicht nur vollständig, sondern das Eisen gewinnt die entgegengesetzte Eigenschaft in sehr hohem Maasse. Während sich früher dünne Blättchen verreiben liessen, wird

*) Bull. de l'acad. de St. Pétersbourg, Bd. 14, p. 337.

es nun ganz unmöglich sie zu zerbrechen; wohl lässt sich das Eisen zerreissen und mit der Scheere wie Bleifolie zerschneiden, brechen aber lässt es sich nicht, selbst wenn man es zu wiederholten Malen an ein und derselben Stelle hin und her biegt und die Falze stark streicht; die Eisenplatte wiedersteht allen diesen Manipulationen, bei denen doch selbst Papier bricht.

Wird das Eisen im Vakuum oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgeglüht, so ändert sich auch die Farbe desselben und wird fast so weiss, wie das zu Gefässen verarbeitete Platin, namentlich auf der Aussenseite, wenn das Eisen auf einer polierten Elektrode niedergeschlagen wurde.

Das geglühte und ungeglühte Eisen verhält sich auch elektrisch verschieden, indem das ungeglühte elektronegativer ist.

Die grosse Veränderung, welche das Eisen beim Ausglühen erleidet, erinnert an die Änderung des mit Wasserstoff imprägnierten Palladiums. Wenn diese Änderungen in den Eigenschaften des Palladiums dem aufgenommenen Wasserstoff zuzuschreiben sind, so lag es nahe, den ähnlichen Erscheinungen beim Eisen einen ähnlichen Beweggrund unterzulegen. In dieser Voraussetzung wurde die Menge der im, auf galvanischem Wege, reduzierten Eisen enthaltenen Gase untersucht und es zeigte sich, dass unter günstigen Umständen eine bedeutende Menge darin enthalten ist.

Das zu den Versuchen verwandte Eisen wurde nach der Klein'schen Methode, aus mit schwefelsaurem Magnesium gemischter Eisenvitriollösung durch schwache Ströme gefällt und die Lösung durch kohlensaures Magnesium neutralisiert.

Um das Volum der Gase zu messen, welche das unter angeführten Umständen reduzierte Eisen enthält, wurde dasselbe in schmale Streifen gebrochen und in eine Porzellanröhre gebracht, welche an dem einen Ende durch einen Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen wurde, während das andere Ende mit einem Sprengel'schen Aspirator in Verbindung gebracht wurde. Die Röhre wurde nun ohne Erwärmung evakuiert. Mehrfache Versuche zeigten, dass das Eisen kein Gas entliess. Das Gas wurde nun durch Erhitzen bis zur hellen Weissglut ausgetrieben. Vier Versuche ergaben, wobei die Anzahl Vol. auf das Vol. angewendeten Eisens bezogen ist und die Vol. der einzelnen Gase in % der Gesamtmenge:

	I	II	III	IV
Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Stickstoff	15,5	3,5	5,6	5,8
Kohlenoxyd	15,1	23,9	26,7	17,4
Kohlensäure	12,7	1,7	4,3	13,6
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9
Gesamtmenge V.	97,7	23,0	21,2	20,6
Dicke der *Fe*-Schicht mm	0,08	0,125	0,14	0,27

Wesentlich verschieden sind bei den Versuchen der Gehalt an Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, der Wasserstoffgehalt ist ziemlich derselbe.

Es ist wahrscheinlich, dass die Stromstärke, bei welcher das Eisen reduziert wurde, einen merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung des absorbierten Gases ausübt. Wenn in der Zusammensetzung die absorbierten Gase nicht sehr stark von einander variieren, so zeigt sich hingegen die Menge des absorbierten Gases bei verschiedenen Versuchen sehr veränderlich und zwar scheint sie in naher Beziehung zu der Dicke der reduzierten Eisenschicht zu stehen, so dass mit zunehmender Eisenschicht das Vol. des absorbierten Gases abnimmt. (Das Vol. des Gases bezogen auf das des Eisens). Dieser Umstand deutet darauf, dass es vorzüglich die ersten reduzierten Eisenschichten sind, die das Gas in grösster Menge enthalten. Um mich von dieser Thatsache zu überzeugen, verfuhr ich auf folgende Art:

Die Oberfläche einer versilberten Kupferplatte wurde der Länge nach von oben nach unten durch einen eingeschnittenen Strich in zwei Teile geteilt und ebenso in horizontaler Richtung, so dass vier Felder vorhanden waren. Es wurde nun das Eisen erst auf der ganzen Platte reduziert, dann nachdem sich eine Schicht desselben niedergeschlagen hatte, die erste Hälfte mit einem isolierenden Firniss bedeckt und mit der Reduktion des Eisens auf der zweiten Hälfte fortgefahren. Dasselbe wiederholt. Auf dem letzten Teil der Platte zeigten sich bereits Blasenbildungen von denen auf der dritten Platte noch keine Spur bemerklich war. Die Untersuchung der Gase ergab:

Gesamtmenge der Gase in ccm	34,08	46,82	57,68	64,72
Gewicht d. Eisens in g	1,5823	2,6650	4,4974	6,7926
Vol. des Eisens in ccm	0,205	0,346	0,583	0,882
1 Vol. Eisen absorb. Gasvol.	164,4	135,3	101,4	73,2
1 qcm der Platte in g	0,0176	0,0296	0,0594	0,1046
Flächeninhalt d. Probe in ccm	90	90	76	65
100 qcm absorb. an Gasen in ccm	38	52	76	99
Dicke der Eisenschicht in mm	0,0228	0,0385	0,0771	0,1358

Mit Zuwachs der Dicke nimmt die Absorption zu:

Von 0	bis 0,0228 = 0,0228	Von 0	bis 38 = 38
„ 0,0228	„ 0,0385 = 0,0157	„ 38	„ 52 = 14
„ 0,0385	„ 0,0771 = 0,0386	„ 52	„ 76 = 24
„ 0,0771	„ 0,1358 = 0,0587	„ 76	„ 99 = 23

Daher nimmt für einen Zuwachs in der Dicke von 0,01 mm die absorbierte Gasmenge zu:

in der 1. Schicht um 17 ccm
„ „ 2. „ „ 9 „
„ „ 3. „ „ 6 „
„ „ 4. „ „ 4 „

Durch die stärkere Ansammlung der Gase in den ersten Schichten des Eisens wird wohl die Krümmung derselben beim Reduzieren zu erklären sein, sowie auch, dass bei einer gewissen Mächtigkeit der gefällten Schicht die Blasenbildung unvermeidlich auftritt.

Um zu sehen, wie weit die Gasabsorption eine allgemeine, die galvanische Reduktion der Metalle begleitende Erscheinung sei, wurde Kupfer aus Vitriollösung gefällt. Das Kupfer resultierte aus der Lösung in feinkörniger Platte und hatte grosse Brüchigkeit, die es auch nach dem Ausglühen behielt. Bei der Analyse der Gase fand sich:

	Vol.	%
Wasserstoff	3,40	77,3
Stickstoff	—	—
Kohlenoxyd	0,37	8,4
Kohlensäure	0,49	11,1
Wasser	0,14	3,2
	4,40	100,0

Wird Eisen oder Kupfer aus heisser Lösung niedergeschlagen, so kann der Gasgehalt völlig verschwinden. Ebenso verschwindet er, wenn die frisch niedergeschlagene Metallmasse mit Äther übergossen wird unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs. Das Gas kann jedoch auf diese Weise nicht quantitativ bestimmt werden, da gegen den Schluss hin die entweichenden Gase vom Äther absorbiert werden, indem jedenfalls eine chemische Zersetzung desselben eintritt. Ebenso entweicht der Gasgehalt aus dem Eisen fast vollständig bei mehrtägigem Aufbewahren unter Wasser.

Ganz analog dem Verhalten der vorgenannten Metalle ist das des Nickels, wie auch Raoult*) nachgewiesen hat. Wird das im Handel in Form von Würfeln vorkommende Produkt in einem Voltameter mit angesäuertem Wasser längere Zeit als Kathode benutzt, so ist dasselbe im stande sein 165faches Volum an Wasserstoff zu kondensieren. Durch Erhitzen oder Aufbewahren unter Wasser während mehreren Tagen lässt sich dasselbe wieder austreiben, ebenso durch Übergiessen mit Äther. Man kann die Absorption beliebig oft wiederholen, doch ändert dabei das Metall seine Struktur, indem es schwarz und bröcklig wird und als Pulver abfällt. Wird die Lösung erhitzt und das Nickel dann als Kathode eingehängt, so bleibt dasselbe völlig unverändert und absorbiert auch keine Gase.

*) Compt. rend., Bd. 69, p. 826.

Platin auf ebensolche Weise behandelt, verhält sich wieder analog. In der Kälte bedeckt sich eine längere Zeit in Natronlauge verwendete Kathode wie Nickel. Die Anode büsst nichts merkliches von ihrem Gewicht ein, während die Kathode sich mit schwarzem Platinmoor bedeckt, aus dem auch noch nach Unterbrechung des Stromes Gase sich entwickeln.

Recht anschaulich zeigt auch ein einfacher Versuch die Bildung der Platin-Wasserstofflegierung: Es ist ein bekannter Vorlesungsversuch reines Zink durch Berührung mit Platinschnitzeln, mittels der dadurch entstandenen galvanischen Kette in Lösung zu bringen. Da gewöhnlich ziemlich starke Platinstücke angewendet werden, bleiben dieselben scheinbar unverändert. Leicht aber kann die Bildung der Platin-Wasserstoff-Verbindung erzeugt werden durch eine kleine Versuchsänderung. Wird ein Glasstück in dünner Schicht mit Platin überzogen und dann in Salzsäure gelegt, so tritt naturgemäss keine Veränderung ein. Berührt man aber die Schicht mit einem Zinkstäbchen, so löst sie sich blitzschnell von der Unterlage und steigt in Form dunkler, nicht mehr metallglänzender Häutchen an die Oberfläche der Säure empor, infolge gebildeter Platin-Wasserstofflegierung von geringem spezifischen Gewicht.

Über einige weitere Folgen, welche die Anwendung von Metallen als Kathoden, mit der Fähigkeit sich mit Wasserstoff zu legieren, ergiebt, werde ich später berichten. Ebenso über den Grund des Werfens von Akkumulatorenplatten.



ÜBER DEN VERMEINTLICHEN AKTIVEN ZUSTAND DER DURCH ELEKTROLYSE DARGESTELLTEN GASE.

Von *F. Winteler*, Darmstadt.


s wird vielfach angenommen, dass der durch Elektrolyse entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff, ebenso das auf diese Weise erhalte Chlorgas aktiver seien, wie die auf gewöhnlichem chemischen Wege dargestellten Gase.

Eine Begründung hierfür kann nicht gefunden werden, indem nicht anzunehmen ist, dass freie Atome unter den inaktiven Molekeln sich befinden sollten und ebenso liegt kein Grund vor, eine besondere Modifikation dieser Gase zu suchen. Trotzdem scheint die Thatsache eine grössere Aktivität zu beweisen.

Es kann vorkommen, dass selbst im Dunkeln durch Elektrolyse dargestelltes Chlorknallgas in der Entwicklungszelle detoniert und ebenso kann gewöhnliches Knallgas ohne ersichtlichen Grund explodieren.

Wie nun Bunsen*) schon gezeigt hat, ist ein Chlorknallgas, das mit Salzsäuredämpfen gesättigt ist, weit weniger explosiv, wie das von jeder Beimengung befreite. Es liegt ein scheinbar unlöslicher Widerspruch vor: Einerseits sind keine vom gewöhnlichen molekularen Zustand der Gase abweichenden Eigenschaften nach Austritt aus der Zelle aufzufinden, andrerseits ist aber ein Gemisch, das nach den exakten Untersuchungen Bunsen's ungefährlich sein sollte, oft in der Zelle ganz unberechenbar explosiv und zwar nur dort; denn die Explosion findet nie ausserhalb der Entwicklungszelle statt.

Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens ergiebt sich sofort bei Betrachtung der Eigenschaften des angewendeten Elektrodenmaterials und ihrer Fähigkeit, Wasserstoff in aktivem Zustand zu absorbieren.

Wird Palladium als Kathode in irgend einer Lösung mit Wasserstoff gesättigt, herausgenommen, gut getrocknet und der Luft ausgesetzt, so erwärmt sich das Blech bekanntlich so stark, dass ein darum gewickeltes Stück Schiessbaumwolle nach Verfluss weniger Sekunden abbrennt. Die Temperatur steigt also infolge der Sauerstoffaufnahme aus der Luft, unter Bildung von Wasser, über die Entzündungstemperatur der Schiessbaumwolle.

Wird Platin als Kathode verwendet, so absorbiert dasselbe in analoger Weise Wasserstoff. Taucht dasselbe nicht völlig in den Elektrolyten ein, sondern ragt zum Teil in das entwickelte Knallgasgemisch, so spielt sich derselbe Vorgang wie, allerdings im verstärkten Masse, bei Palladium ab, und der Eintritt der Explosion ist nur davon abhängig, ob die Temperaturerhöhung des Bleches ausreicht, das Gas zur Entzündung zu bringen. Massgebend ist naturgemäss die Stromdichte. Ist dieselbe nicht gross, so findet keine Explosion statt, sondern die Wasserbildung geht ruhig und allmählich vor sich. Befinden sich die Elektroden unter einer Gasometerglocke, so kann leicht der Moment erreicht werden, wo die Gasmenge konstant bleibt, trotzdem der Strom durchgeht. Es herrscht Gleichgewicht zwischen neugebildetem und wieder absorbiertem Gas.

Es ist einleuchtend, dass die vorgenannten Thatsachen bei Knallgasvoltametern sehr zu berücksichtigen sind und dass nicht nur Platin, sondern überhaupt jedes Wasserstoff absorbierende Metall, als Kathode verwendet, fehlerhafte Resultate giebt. Auch spielt hier die Löslichkeit des Sauerstoffs im Elektrolyten eine grosse Rolle, indem derselbe in gelöster Form an die Kathode transportiert und dort wieder reduziert wird.

Ich denke hierüber nächstens analytische Daten zu bringen.

*) Pogg. Ann. Bd. 96, S. 373.



REPERTORIUM.

ANALYSE.

Elektrolytische Bestimmung von Cadmium. D. L. Wallace und E. F. Smith, Journ. of Am. Chem. Soc. **19**, 870—873 (1897). Heidenreich hat die von Smith angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Cadmium durch Elektrolyse einer abfälligen Kritik unterzogen, an der Hand ihm selber misslungener Versuche (ref. diese Zeitschr. III, 151). Es handelt sich besonders um die Fällung von Cadmium aus essigsaurer und schwefelsaurer Lösung, sowie um die Trennung von Kupfer und Cadmium in salpetersaurer Lösung. Nach Heidenreich giebt erstere Methode schlechte Resultate, qualitativ und quantitativ, letztere ist unausführbar. Verf. geben Probeanalysen nebst genauer Angabe der Versuchsbedingungen.



1. Cadmiumoxyd wurde in Essigsäure gelöst, die Lösung verdampft, in Wasser gelöst, auf 50° erhitzt und mit 3,5 Volt und $D_k = 0{,}054$ Amp./qdcm elektrolysiert. Das Metall schied sich krystallinisch und gut haftend, ohne zur Schwammbildung zu neigen, in 4 Stunden aus. Die Analyse lässt sich beschleunigen, wenn man nach 1 Stunde etwas Ammoniumacetat zugiebt. Der Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen.

	Angewandt	Gefunden
1)	0,1162 g	0,1158 g
2)	0,1165 „	0,1164 „

2. Cadmiumoxyd in Schwefelsäure gelöst, wurde in gleicher Weise behandelt. Spannung 2,5 Volt. $D_k = 0{,}217$ Amp./qdcm.

	Angewandt	Gefunden
1)	0,1111 g	0,1105 g
2)	0,1188 „	0,1181 „

3. Zu einer Lösung von Kupfersulfat mit Cadmiumoxyd wurden 2 ccm Salpetersäure (1,43 spez. Gew.) zugesetzt, die Lösung verdünnt auf 100 ccm, auf 50° erwärmt und mit 2,5 Volt und $D_k = 0{,}1$ Amp./qdcm elektrolysiert.

		Angewandt	Gefunden
1)	*Cu* . .	0,0988 g	0,0988 g
	Cd . .	0,0985 „	—
2)	*Cu* . .	0,0988 „	0,0987 „
	Cd . .	0,1029 „	—

Das Kupfer hatte eine glänzende Farbe und war gänzlich frei von Cadmium. Neumann (Elektrolyse) empfiehlt diese Methoden ebenfalls. H. D.

Die Elektrolyse in der organischen Chemie. L. Gourwitsch, Mon. scient. [4] **11**, 409—415 (1897). Ausführliche Zusammenstellung über Synthese, Reduktion, Oxydation, Substitution etc. durch Elektrolyse mit Gleichstrom und Wechselstrom. H. D.

Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen. W. Böttger, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 253—301 (1897). Das Prinzip der Methode ist von Behrend angegeben (Ztschr. f. phys. Chem. **11**, 466 (1893) und zur Titration von Halogenen benutzt. Die Kette *H*-Elektrode | Säure-Neutralsalz-Säure | *H*-Elektr. ist stromlos, bei gleicher Konzentration der *H*-Ionen in den beiden Säurelösungen. Vermindert man die Konzentration der *H*-Ionen in der einen Lösung durch Zusatz von Base, so bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die um so grösser sein wird, je grösser der Unterschied der osmotischen Drucke in den beiden Lösungen ist. Beim Ausfällen der letzten *H*-Ionen, d. h. bei dem Punkt der Neutralisation, wird ein rapides Ansteigen der elektromotorischen Kraft eintreten.

Im Laufe der sehr eingehenden Untersuchung bringt der Verfasser eine Anzahl interessanter theoretischer Erörterungen über die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung. Was die praktische Verwendbarkeit der Methode anbetrifft, so ist sie den gebräuchlichen Indikatormethoden wohl nur in den Fällen überlegen, wo es sich um gefärbte Lösungen handelt. Bezüglich der Genauigkeit kommt das elektrometrische Verfahren etwa den üblichen Titriermethoden gleich, steht ihnen jedoch an Einfachheit der Handhabung nach. Nur in einigen wenigen Fällen, in welchen die Indikatoren versagen, führt die Elektrometermethode zu Resultaten von annähernder Genauigkeit. E. S.



ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Über Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen. F. Kohlrausch, W. A. **62**, 209—239 (1897). Ist eine Lösung überall von gleicher Beschaffenheit, so wird sie durch Ionenwanderung nicht verändert, wenn wir von den durch die Vorgänge an den Elektroden oder Diffusion etc. hervorgerufenen Veränderungen absehen. Ist sie jedoch verschiedenartig an verschiedenen Orten, so bedingt Ionenwanderung auch Konzentrationsverschiebung, und zwar bei Gemischen immer, bei einzelnen Elektrolyten nur dann, wenn das Wanderungsverhältnis der Ionen von der Konzentration abhängt. Diese Vorgänge werden für verdünnte Lösungen mathematisch behandelt, und eine Anzahl Sätze aufgestellt, die für die Theorie der Elektrolyse von Bedeutung sind. Leider lassen die mathematischen Entwicklungen sich nicht im Auszuge wiedergeben. H. D.

Über Elektrosynthese. W. G. Mixter, Am. Journ. of science [4] **4**, 51—62 (1897). Verf. setzte explosive Gasgemische in Röhren, die zur Messung der Volumveränderung mit Eudiometern verbunden waren, dem Einfluss eben sichtbarer Entladungen eines Induktoriums aus, und zwar unter verschiedenen Drucken. Zunächst fand Verf., dass durch noch am Tage sichtbare Funken ein Gemisch von 2 H_2 und 1 O_2 nicht explodierte bei einem Druck von 235 mm *Hg*. Es fand eine langsame Vereinigung statt, jedoch keine Ozonbildung, wie von anderen Beobachtern gefunden wurde (Hautefeuille und Chappius, sowie Berthelot). — Bei den Versuchen mit anderen Gasen wurden zwei Röhren zugleich eingeschaltet, deren eine mit dem betreffenden Gasgemisch, die andere mit Knallgas gefüllt war, um einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Kontrollversuche (Füllung beider Eudiometerrohre mit Knallgas) ergaben Übereinstimmung bis auf ca. 6 %. Auf gleichen Druck in beiden Rohren wurde geachtet, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Drucke sehr steigt. Setzt man die Reaktionsgeschwindigkeit für Knallgas = 100, so fand sich:

Gasgemische	Produkt	Geschw.
2 Vol. H + 1 Vol. O	H_2O	100
2 „ CO + 1 Vol. O	CO_2	113
1 „ CH_4 + 2 „ O	$CO_2 + 2H_2O$	149
5,2 ccm C_2H_4 + 19,1 ccm O	$\begin{Bmatrix} CO_2 + H_2O \\ + CH_3COOH \end{Bmatrix}$	300
4,8 „ C_2H_2 + 15,7 „ O	$CO_2 + H_2O$	320
5 „ C_2H_6 + 18,8 „ O	$CO_2 + H_2O$	150

Man sieht, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe weit schneller reagieren als die gesättigten (was zu erwarten war). Verf. meint, dass die Verbrennungswärme nicht von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein kann, sondern durch Strahlung verloren geht, da nur 1 cbmm in einer Sekunde zur Verbrennung gelangt (der 3000. Teil der vorhandenen Gasmenge); ebenso kann Ozon nicht die Verbrennung verursachen, da es gegen H, CO und CH_4 indifferent ist, und eine Zerlegung z. B. nach der Formel $2\,CH_4 = C_2H_2 + H_6$ liess sich nicht beobachten. Verf. schliesst, dass die Bildung von Kohlensäure und Wasser nicht auf Vereinigung primär entstandener Ionen beruhen kann, sondern dass die Elektricität die Moleküle chemisch aktiv macht, ähnlich den Molekularveränderungen durch Licht und Wärme bei Temperaturen, bei denen keine Dissociation mehr stattfindet. H. D.



STROMERZEUGUNG.

Zur **Verbesserung des Leclanché-Elementes** nimmt Mathieu (Engl. Pat. 20035, 1896) an der Kohlenelektrode zur Vergrösserung der Oberfläche folgende Änderung vor. Aus zwei Kohlenscheiben und einer grossen Anzahl Kohlenstäben wird eine Art Käfig gebildet; die Stäbe stehen sehr eng an der Peripherie der Scheiben nebeneinander; die obere Scheibe enthält in der Mitte ein mit einem Deckel verschiebbares Loch, durch welches der Innenraum mit gepulvertem Braunstein und Kohle gefüllt wird. Das Ganze wird durch 3 Klammern zusammengehalten, welche gleichzeitig als Füsse des Käfigs dienen; sie bestehen aus Metall, welches mit Isoliermaterial überzogen ist. Diese Kohlenelektrode wird von einem Zinkcylinder umschlossen, welcher in einem Porzellangefäss Aufnahme findet. Die Isolation zwischen den beiden Elektroden wird durch die Klammern bewirkt. Nnn.

Zur Verbesserung der **Trockenelemente** empfiehlt Clark (Engl. Pat. Nr. 11212, 1896) ein Gemisch von 3 Teilen Traganth-Gummi mit 1 Teil Sägespäne. In der Mitte des Elementes steht eine flache Kohlenplatte, umgeben von zerkleinertem Braunstein und Kohle, in einer porösen Zelle. Der Zwischenraum zwischen dieser Zelle und der Gefässwand ist mit obiger Mischung ausgefüllt, in welcher parallel zur Kohlenplatte eine Zinkplatte befestigt ist. Der Inhalt des Elementes wird mit Salmiaklösung getränkt. Nnn.

Ein **Primärelement** mit auswechselbaren Elektroden und regenerierbaren Elektroden wollen von Burgwall & L. Ofenschüssl (Engl. Pat. Nr. 27262, 1896) deshalb konstruieren, um an Orten, wo die Ladung eines Akkumulators unmöglich ist, doch elektrischen Strom für Licht und andere Zwecke zu haben. Die positiven Elektroden bestehen aus Bleisuperoxyd, die negativen aus amalgamiertem Zink, Aluminium, Magnesium (!) oder Eisen. Die Bleisuperoxydelektroden sind die gewöhnlichen Akkumulatorplatten in Hartbleirahmen. Um den Transport von Säuren oder Salzen für den Elektrolyten überflüssig zu machen, sollen die Superoxydplatten selbst konzentrierte Schwefelsäure, Chromsäure, Kalilauge etc. enthalten. Als Elektrolyt wird dann nur reines Wasser benutzt; die elektromotorische Kraft soll 2,4 — 2,6 Volt betragen. Um die positiven Platten, wenn sie unbenutzt aufbewahrt werden, gegen Feuchtigkeit zu schützen, sollen sie in Guttaperchapapier oder Bleifolie verpackt werden. Die Präparation der Platten zur Aufnahme der Flüssigkeiten geschieht durch Trocknen auf 150° oder mit hygroskopischen Substanzen. Die trocknen Platten saugen begierig die betreffenden Flüssigkeiten auf und sind getrocknet zum Versand fertig. Nnn.



AKKUMULATOREN.

Nach Riley werden **Akkumulatorplatten** zum Pastieren oder direkten Formieren dadurch vorbereitet, dass man in eine Bleiplatte auf beiden Seiten je ein feines Eisendrahtnetz einpresst und dieses mittels Säure wieder herauslöst. Es bleibt nach dieser Behandlung eine mit zahlreichen Rillen versehene Platte zurück. Die Rillen sind, was sehr wichtig ist, oben auf der Plattenoberfläche enger, wie innen, da sich beim Einpressen des Drahtes das hervorquellende Blei über den Drähten teilweise wieder schliesst. B.

In Conders **Akkumulator** (Engl. P. Nr. 18951 von 1896) besteht der Träger aus zwei zusammengelöteten oder vernieteten Metallgittern, die wirksame Masse für die negativen Platten aus 1 T. kryst. Magnesiumsulfat, 3 T. Mennige, 6 T. Glätte mit verdünnter Glycerin-Schwefelsäure (verdünnte Schwefelsäure 1 : 10 mit dem dreifachen Volumen Glycerin gemischt) zu einer Paste angeknetet, die Masse für die positiven Platten aus 1 T. kryst. Magnesiumsulfat, 7 T. Mennige und 2 T. Glätte, ebenfalls mit dem Schwefelsäure-Glyceringemisch angeknetet. Diese Masse wird in die Träger gepresst, worauf die Platten elektrolytisch formiert werden. — Und worin besteht das Neue der „Erfindung"? B.

Zur Herstellung von **Positiven Elektrodenplatten für Akkumulatoren** stützt sich Henri Owen Tudor (Engl. Pat. Nr. 10718, 1896) auf eine ältere Beobachtung von Gladstone & Tribe,



dass Bleiplatten beim Formieren nach Planté in sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 1000) viel schneller angegriffen werden als mit stärkeren Elektrolyten. Jene fanden auch unter der dunklen Superoxydschicht gelbe Oxyde und Sulfate. Hiernach behandelt Tudor die Bleiplatten mit möglichst grosser Oberfläche zuerst mit schwacher Säure von $^1/_2$ — 2° Bé., mit Unterbrechungen, bis Gasentwickelung auftritt. In der zweiten Stufe des Prozesses werden die in der Schicht enthaltenen grossen Sulfatmengen durch schwache Entladung reduziert, bis eine entsprechend dicke poröse Schicht sich gebildet hat, was sich durch die graue Farbe und Auftreten von Gasentwickelung zu erkennen giebt. Die dritte Stufe ist die Vollendung. Die Schwammbleiplatten werden in starker Schwefelsäure (15 — 20° Bé.) fertig formiert. Die Ladung wird fortgesetzt, bis Gas sich entwickelt, dann lässt man eine Ruhepause eintreten, und ladet dann weiter bis zu neuer Gasentwickelung. Hierauf folgt eine schwache Entladung, dann ein Überladen. Positive Platten nach diesem Verfahren hergestellt besitzen eine sehr feste Schicht von konstanter Kapazität. Anstatt Metallbleielektroden können auch solche mit einer dünnen Schicht Oxyd oder Salzen des Bleies verwendet werden. Nnn.

Grindle will das Material für **Akkumulatoren** in der Weise verbessern (Engl. Pat. Nr. 10472, 1896) und einer Veränderung der Bleiplatten, -Stäbe, -Streifen beim Gebrauche dadurch vorbeugen, dass er anstatt des reinen Bleies solches mit einer Decke oder mit einem Kern von Hartblei verwendet. Nnn.



METALLOIDE.

Billodot's englisches Patent Nr. 15977 von 1896 auf die Herstellung von **Phosphor** betrifft das bekannte Verfahren der Reduktion von Phosphaten mittels überschüssigen Kohlenstoffes im elektrischen Ofen. Durch Zuschlag geringerer Kohlenstoffmengen oder durch Benutzung basischer Phosphate will er auch beständige Metallphosphide erhalten. B.



METALLE.

Edelmetallhaltige Zinn- und Antimonerze sollen nach Claus (Engl. P. Nr. 13, 641 von 1896) zuerst auf ein Rohmetall verschmolzen werden, das als Anode in einer Schwefelnatriumlösung von 1,065 Sp. G. bei 90° und einer Stromdichte von 100 A. per qm elektrolysiert wird. Während Gold, Silber, Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Antimon etc., ungelöst bleiben, soll Zinn unter diesen Bedingungen zur Kathode übergehen. Der Anodenschlamm wird dann mir Natriumsulfat und Kohle unter Zusatz von etwas Schwefel geschmolzen; aus der erkalteten Schmelze laugt man das nun löslich gewordene Antimon aus, fällt es aus der Lösung ebenfalls elektrolytisch, und verarbeitet endlich den unlöslichen Rückstand zur Gewinnung der Edelmetalle nach bekannten Verfahren. B.

Verarbeitung zinkhaltiger Erze. Wohl selten pendeln die Gedanken der „Erfinder" mehr hin und her, als bei den Versuchen der Lösung des Problemes der elektrolytischen Zinkfällung. Heute heisst das Feldgeschrei „sauer", morgen „basisch" in Bezug auf den Elektrolyten. Ashcroft hat wieder einmal erfunden, dass in basischen Lösungen das Heil liegt. Zur Abwechslung empfiehlt er daher jetzt folgende Arbeitsweise:

Das Erz wird geröstet bis alles Zinksulfid in Oxyd und Sulfat verwandelt ist. Ein Teil des Röstgutes wird nach seinen früheren Patenten mit Ferrichlorid- oder Ferrisulfatlösungen ausgelaugt. Ein andrer Teil wird fein pulverisiert und mit so viel Kohle gemischt, dass das darin enthaltene Zinksulfat beim darauf folgenden Rösten in Zinkoxyd übergeht:

$$ZnSO_4 + C = SO_2 + CO.$$

Diese Reaktion stammt bekanntlich von Hampe und Schnabel. Dieses Röstprodukt wird nun mit der zuerst erhaltenen Lauge (heiss) behandelt, welche dann zur Elektrolyse geeignet sein soll. Engl. P. Nr. 11,076 von 1896. B.

Eine **Anlage nach Ashcroft** findet sich in der elektrochemischen Zeitschrift Bd. IV, Heft 9 beschrieben und illustriert. Sie soll nach dem Berichterstatter (Threllfall) demnächst mit 1500 P. S. zu Cockle Creek, Neu-Süd-Wales, in Betrieb kommen um nach unserer Ansicht ihre praktische Unbrauchbarkeit in unnötig grossem Massstabe zu demonstrieren. B.

Verarbeitung Zink führender Erze nach Mohr. Engl. P. Nr. 13,169 von 1896. 450 bis 700 k saures Natriumsilfat werden mit einer Tonne Erz verschmolzen und dann ausgelaugt. Die saure Lösung wird elektrolysiert, Zink fällt aus, der entzinkte Elektrolyt wird wieder eingedampft, um dann von Neuem wieder mit frischem Erz verschmolzen zu werden.

Eisenhaltige Erze werden erst bei einer Temperatur von 400 bis 500° für sich geröstet um das Eisen in unlösliches Oxyd überzuführen. Aus dem Röstprodukte wird dann das Zink direkt durch eine Lösung von saurem Natriumsulfat ausgelaugt. Die Lösung wird wie vorher verarbeitet. Der Erfinder hat augenscheinlich vergessen, die neuen Gedanken seiner Erfindung mit in die Patentbeschreibung aufzunehmen. B.

Das **Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metalllegierungen**, welches in England auf den Namen Vautin unter Nr. 16, 685 von

1896 erteilt worden ist, ist identisch mit dem in Amerika auf den Namen Goldschmidt erteilten Patente Nr. 578868, über welches wir in Heft 5 dieses Bandes, Seite 143 berichteten. B.

Über die Zusammensetzung von Anodenschlamm aus Kupferraffinereien veröffentlicht E. Keller im Journal of the American Chemical Society 1897, Bd. 19, S. 778, einige Analysen:

Ag	53,894	55,150
Au	0,2959	0,198
Cu	11,010	13,820
Pb	0,910	2,070
Bi	3,930	0,340
Sb	6,250	2,440
As	2,107	1,090
Se	0,394	0,718
Te	1,174	0,892
SO_4	5,268	10,680
H_2O	2,365	2,604
Fe		0,800

Das Kupfer, welches den Schlamm der ersten Reihe geliefert hatte, war im Flammofen, das Kupfer, welches den Schlamm der zweiten Reihe geliefert hatte, war im Converter erhalten.

Keller berechnet nun aus diesen und anderen ihm verfügbar gemachten Daten die Mengen der wichtigsten Anodenbestandteile, welche von den Anoden in den Schlamm und ganz oder vorübergehend in die Lösung übergegangen waren:

	Gehalt der Anoden %	Mengen der ursprünglichen Bestandteile der Anoden, übergegangen in: Schlamm %	Lösung %
Flammofenkupfer.			
Cu	99,3	0,07	99,93
Bi	0,0320	78,22	21,78
Sb	0,0651	61,14	38,86
As	0,0586	22,90	77,10
Converterkupfer.			
Cu	99,4	0,086	99,914
Bi	0,0035	60,71	39,29
Sb	0,0510	29,90	70,10
As	0,0180	37,84	62,16

Die Zahlen für das Flammofenkupfer stellen den Durchschnitt eines etwa einjährigen, für das Converterkupfer eines vierteljährlichen Betriebes dar.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Unter dem Titel **Verarbeitung von Erzlösungen** enthaltend Zink zur Gewinnung von Zinkoxyd lässt sich Ashcroft die bekanntlich von Hampe und Schnabel aufgefundene Reaktion, wonach Zinksulfat durch Röstung mit Kohle in Zinkoxyd, Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd zerfällt, noch einmal patentieren. Engl. P. Nr. 16, 312 von 1896. B.

Eine für den **Transport von Chlorkalk** wichtige Entdeckung hat die chemische Fabrik Elektron patentiert erhalten (Engl. P. Nr. 19, 222 von 1896). Es sind ja schon mehrfach Versuche gemacht worden, Chlorkalk durch Pressen auf ein für den Transport günstigeres Volumen zu bringen und damit auch den schädlichen Einfluss der Luft herabzumindern. Man war aber bei den bisherigen Versuchen augenscheinlich nicht mit der nötigen Geduld und Gründlichkeit vorgegangen, denn alles was man bisher wusste, war, dass zu stark gepresster Chlorkalk für den Gebrauch erst wieder zerkleinert werden musste, während zu schwach gepresster Chlorkalk den alten Übelständen unterworfen war. Presst man dagegen, wie die Erfinder nachgewiesen haben, den Chlorkalk so weit, dass sein spez. Gewicht zwischen 1,0 und 0,9 liegt, so bildet er eine vollständig harte zusammenhängende, der Luft gut widerstehende Masse von solcher Sprödigkeit, dass sie sich namentlich nach einem Transporte oder andrer leichter Erschütterung leicht zu einem sandigen Pulver zerkrümeln lässt, ohne an Stärke Einbusse gelitten zu haben.

In der richtigen Pressung lässt sich die Masse in ganz dünnwandigen Eisenblechtrommeln verschicken, verleiht diesen noch Festigkeit, verdirbt nicht, wenn die Bleche verletzt werden, hält ziemlich hohe Wärmegrade aus, ohne an wirksamem Chlor Einbusse zu erleiden, zerfällt beim Aufbrechen der Bleche zu einem sandigen in Wasser leicht löslichen Pulver, in welchem keine in der jetzigen Handelsware so störenden Klumpen vorkommen.

Hier scheint eine für die elektrochemische Alkaliindustrie sehr beachtenswerte Erfindung vorzuliegen. B.

Silicide, Zusammensetzung, Verhalten gegen Schwefel. Nach früheren Untersuchungen, über welche wir schon in Band II unsrer Zeitschrift berichtet haben, hatte de Chalmot für ein von ihm für rein gehaltenes Kupfersilicid die Zusammensetzung Cu_2Si_3 ermittelt. Nachdem er jetzt Gelegenheit gehabt hat, mit grösseren Mengen zu erbeiten und grössere und reinere Krystalle aus diesem auszulesen, wiesen die Analysen (Am. Chem. Journ. Bd. 19, S. 118) ziemlich übereinstimmend auf die Formel Cu_2Si hin, dieselbe Formel, welche auch Vigouroux gefunden hatte.

Für Eisensilicid hält er die Formel $FeSi_2$, für Mangansilicid die Formel $MnSi_2$, für Chromsilicid $CrSi_2$ und für Calciumsilicid $CaSi_2$ für wahrscheinlich.

Kürzlich hat nun derselbe Autor das Verhalten einer Anzahl von Siliciden gegen Schwefel studiert.

Kupfersilicid wird bei Temperaturen zwischen 200 und 280° in Kupfersulfür und Kupfersulfid umgesetzt unter Abscheidung von freiem Silicium. Über 300° herrscht die Reaktion $Si + 2S = SiS_2$ vor.



Mangansilicid wird weniger heftig angegriffen. Unter 300° fand fast gar keine Reaktion statt, während bei höheren Temperaturen etwas Siliciumdisulfid entstand. Freies Silicium konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Fast ebenso verhielt sich Chromsilicid.

Auch Eisensilicid wurde nicht verändert.



ELEKTRODEN UND DIAPHRAGMEN.

Kellner, **Elektroden.** Es ist oft schwierig, mit Plattenelektroden bestimmte Stromdichten aufrecht zu erhalten, wenn man gleichzeitig eine vorgeschriebene Badspannung nicht überschreiten darf. Andrerseits würden da, wo die erforderliche Stromdichte mit Plattenelektroden erhalten werden kann, die Kosten solcher Platten z. B. aus Platin ganz erhebliche werden.

Durch zahlreiche Versuche hat Kellner nun nachgewiesen, dass die Stromdichte leichter erhöht und geregelt werden kann, wenn man das Elektrodenmaterial in Form von spitzen oder kantigen Körpern, statt, wie allgemein üblich, mit möglichst glatten Flächen verwendet. Er hat ferner als wichtig erkannt, die Spitzen und Kanten so anzuordnen, dass die von ihnen ausgehenden Kraftlinien, wenn auf eine Ebene projiziert, nicht zusammenfallen. Das praktische Ergebnis dieser Entdeckung ist eine wesentliche Ersparnis an Elektrodenmaterial bei hohen Stromdichten gegenüber den Plattenelektroden. Ebenso wurde beobachtet, dass gewisse Nebenreaktionen, z. B. Reduktionen durch Wasserstoff u. dgl. in diesem Falle wesentlich eingeschränkt werden.

Die folgenden Versuchsresultate werden von besonderem Interesse sein:

An einen Kupferdraht wurden Platindrähte von je 0,1 mm Durchmesser befestigt und innerhalb einer Salzlösung alle parallel zu einander vertikal gegen eine Schicht Quecksilber von 0,05 qcm gerichtet. Beim Stromdurchgange (Drähte Anode, Quecksilber Kathode) wurde eine Potentialdifferenz von 5,35 V. aufrecht erhalten. Derselben Kathodenfläche gegenüber wurden auch Platinplatten verwendet. Vergleichende Versuche zeigten nun, dass bei gleicher Potentialdifferenz die von der Spitze eines jeden Platindrahtes ausgehende Stromdichte 5,8 mal grösser war, als auf einem gleich grossen Teile der Platinplatte. Zwei Drähte konnten eine Kathodenfläche wirksamer bestrahlen, wie eine etwa 100 mal schwerere Platte.

Kellner empfiehlt daher, unlösliche Elektroden in der Weise herzustellen, dass man Platindrahtgaze in einen Rahmen aus dielektrischem Materiale einspannt oder Platten aus solchem mit Platindrähten überzieht. Als Entfernungen für die Drähte werden 3 bis 5 mm genannt. Engl. Pat. Nr. 16057 von 1896, B.



NOTIZ.

Die feierliche Einweihung des neuerbauten Institutes für physikalische Chemie an der Universität Leipzig erfolgte am 3. Januar im Beisein Sr. Excellenz des Herrn Staatsministers v. Seydewitz, zahlreicher Vertreter der Universität und vieler auswärtiger Gäste, darunter einer beträchtlichen Zahl von früheren Assistenten und Schülern des Professors Ostwald. Im Namen der letzteren überreichte Herr Professor Beckmann ein wohlgetroffenes Medaillon des Direktors des neuen Instituts, das als Schmuck für die ebenfalls neuerbaute Dienstwohnung bestimmt war.

An die Feier schloss sich die Besichtigung der zahlreichen, prächtigen Räume dieses jüngsten Heims der physikalischen Chemie, von denen wir demnächst unsern Lesern eine eingehende Beschreibung bringen werden.

Möge die Wirksamkeit des Direktors in dieser neuen Stätte von gleichem Erfolge für die Wissenschaft begleitet sein, wie bisher! Dieser von den Teilnehmern des schönen Festes begeistert geäusserte Wunsch wird sicherlich Jedem aus der Seele gesprochen sein, dem der Fortschritt der Wissenschaft am Herzen liegt.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 2. November 1897:

Wheeler, Element. Nr. 592853.
Marshal, Diaphragma. Nr. 592802.
Hess, Element. Nr. 592782.
Motz, elektrolytischer Apparat. Nr. 592973.
Brewer, Element. Nr. 592760.

Am 9. November 1897:

Britton, Elementgefäss. Nr. 593193.
Barker, Zinkelektrode. Nr. 593188.

Am 16. November 1897:

Hanscom und Hough, Element. Nr. 593803.
Barber, Akkumulator. Nr. 593559.

Am 23. November 1897:

Williams, Element. Nr. 594051.
Burton, Apparat zum Erhitzen von Metallen und Erzen. Nr. 594981.
Ashley, Akkumulator. Nr. 594313.

Am 30. November 1897:

Hartenstein, Verfahren und Apparat zum Carburieren von Calcium. Nr. 594740.
Emmens, Zink aus Zinkerzen. Nr. 594611.

Am 7. Dezember 1897:

Storm, Element. Nr. 594917.
Ashley, Akkumulator. Nr. 595132.
Rively, Akkumulator. Nr. 595208.
Hampe, Zinkoxyd. Nr. 594948.

Am 14. Dezember 1897:

Ribbe, Akkumulator. Nr. 595580.
Ashcroft, Vorbereitung von Zinkerzen zum Schmelzen. Nr. 595513.



Am 21. Dezember 1897:
Clerc und Pignault, Akkumulator. Nr. 595695.
Hewes, Ofen. Nr. 595712.
Am 28. Dezember 1897:
Hargreaves, Apparat zur Herstellung von Alkali. Nr. 596157.
Inglis, Metalle aus Erzen. Nr. 596458.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 16. Dezember 1897:
Dannert, Blei-Zink-Akkumulator. D. 8234 vom 13. 5. 97. — Kl. 21.
Am 23. Dezember 1897:
Schmidt, Elektrode für Mikrophone. Sch. 11936 vom 30. 9. 96. — Kl. 21.
Am 27. Dezember 1897:
Bary, Swiatsky & Wettstein, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. B. 21038 vom 1. 7. 97. — Kl. 21.
Siemens & Halske, elektrischer Ofen. S. 10205 vom 20. 3. 97. — Kl. 40.

Patenterteilungen.

Erteilt am 20. Dezember 1897:
Andreoli, dreikammeriger Ozonapparat. Nr. 96058 vom 4. 8. 96. — Kl. 12.
Klüppel, Pressverfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für Akkumulatoren. Nr. 96019 vom 30. 4. 96. — Kl. 21.
Bomel u. Bisson, Bergès & Co., negative Elektrode für Akkumulatoren. Nr. 96082 vom 24. 6. 97. — Kl. 21.
Brunel, Elektrolysierapparat mit Quecksilberkathode. Nr. 96020 vom 18. 5. 97. — Kl. 75.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 4. Dezember 1897:
May u. King, Akkumulator. Nr. 25701 von 1896.
Connor, Elektroden. Nr. 26059 von 1896.
Kennedy, Akkumulatoren. Nr. 28314 von 1896.
Burnie u. Lougher, Kupferüberzüge auf Eisen. Nr. 29251 von 1896.
King, Akkumulatoren. Nr. 425 von 1897.
Bell, Electric Co., Elemente. Nr. 22044 und 22045 von 1897.
Am 11. Dezember 1897:
Shedlock, Metalle aus Erzen. Nr. 27364 von 1896.
Wright, Niederschlagen von Metallen auf Rohren und ähnlichen Gegenständen. Nr. 490 von 1897.
Kennedy, Akkumulatoren. Nr. 19638 von 1897.
Guelzow, Akkumulatorelektroden. Nr. 19846 von 1897.
Hart, Akkumulatoren. Nr. 21704 von 1897.
Ketchum, Verarbeitung gemischter sulfidischer Erze. Nr. 24121 von 1897.
Lloyd, Akkumulatorelektroden. Nr. 24150 von 1897.
Am 18. Dezember 1897:
Acetylene Illuminating Co., elektrischer Ofen. Nr. 27323 von 1896.
Rodenbourg, Akkumulatoren. Nr. 203 von 1897.
Streatfeild, Metalle aus Erzen. Nr. 3303 von 1897.
Payen, Akkumulatoren. Nr. 3346 von 1897.
Bergmann, Graphit. Nr. 23957 von 1897.
Am 28. Dezember 1897:
Marcus, Metalllegierungen. Nr. 28361 von 1896.
Handcock und Dykes, Akkumulatorelektroden. Nr. 1204 von 1897.
Cook, Fällung von Metallen. Nr. 1627 von 1897.
Dumoulin, Fällung von Kupfer und anderen Metallen. Nr. 2709 von 1897.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Hauptversammlung 1898 betreffend.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1898 in Leipzig, und zwar in den Tagen vom 13. bis 16. April abzuhalten. Anträge für die Versammlung und Wünsche für die Zeiteinteilung werden baldigst an die Geschäftsstelle erbeten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 561. Schwarzschild, Alexander, Bankier, Frankfurt a. M., Kaiserstrasse 7.
„ 562. Helbig, Dr. Demetrio, Assistent für Chemie an der Universität, Rom, Instituto chimico.
„ 563. Hammerschmidt, Dr. Richard, Elektrochemiker, Oberingenieur der Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, Gugelstrasse 54.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 621. Cohen, Ernst, Dr. phil., Privatdozent an der Universität Amsterdam, Amsterdam, Römer-Visscherstraat 23.
„ 622. Ilinski, M., Chemiker der Manufaktur von L. Rabeneck, Moskau.

Adressenänderungen.

Nr. 298. Eschellmann, jetzt: Mannheim O 7, Nr. 12.
„ 559. Fritzweiler, jetzt: Stolberg bei Aachen.
„ 38. Quincke, jetzt: Farbenfabriken Leverkusen bei Mülheim a. Rh.
„ 523. Ahrens, jetzt: Breslau, Moltkestrasse 15, 2.
„ 243. Pfleger, jetzt: Frankfurt a. M., Blücherstrasse 2 II.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 15. 5. Februar 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROMOTORISCHEN KRAFT UND DES NUTZEFFEKTES DES BLEIAKKUMULATORS VON DER SÄURE-KONZENTRATION.

Von *F. Dolezalek*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen.)

er sich in einem Bleiakkumulator abspielende chemische Prozess ist bekanntlich gegeben durch die Reaktionsgleichung

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \quad 1)$$

Für die Entladung von links nach rechts, für die Ladung von rechts nach links gelesen.

Von den neueren Theorieen des Akkumulators wird nun teilweise angenommen, dass die obiger Reaktion entsprechende Änderung der freien Energie vollkommen zur Stromlieferung ausgenützt wird, der Akkumulator also ein reversibles Element darstellt (Theorie von Liebenow). Grossenteils liegt jedoch den Theorieen die Voraussetzung zu Grunde, dass die in obiger Gleichung enthaltenen Stoffe erst durch einen mit Verlust von freier Energie verbundenen sekundären Zerfall von elektrolytisch gebildeten Stoffen entstehen (Theorieen von Elbs*) und Darrieus), wonach der Akkumulator in energetischer Beziehung als irreversibel anzusehen wäre. Um zwischen diesen beiden Klassen von Theorieen endgültig zu entscheiden, wird es zweckmässig sein, zunächst das festzustellen, was uns eine hypothesenfreie Anwendung der Thermodynamik auf die Vorgänge im Bleiakkumulator zu lehren vermag.

Der erste Schritt in dieser Richtung ist bereits vor mehreren Jahren von Streintz gethan, indem dieser Forscher zeigte, dass sich die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators aus der Wärmetönung obiger Reaktion zu einem mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Wert berechnen lässt. Ist durch diese Untersuchungen von Streintz auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der stromliefernde Prozess ein von obiger Gleichung abweichender ist, sehr gering geworden, so kann man dieselben doch nicht als zwingenden Beweis betrachten, da ein anders verlaufender Prozess sehr wohl mit einer ähnlichen Wärmetönung verbunden sein könnte. Man muss vielmehr zeigen, dass sich das gesamte Verhalten des Bleiakkumulators mit der Reaktionsgleichung in Einklang befindet. In folgenden Zeilen habe ich versucht, diesen Beweis für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes von der Säurekonzentration durchzuführen.

*) Vergl. eine Bemerkung von W. Nernst zur Theorie von Elbs; Zeitschr. f. Elektrochemie 1896, III, p. 78.

1. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration.

Ausgedehnte Messungen, die von Heim, Streintz u. A. ausgeführt sind, haben bewiesen, dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure stark ansteigt. Es fragt sich, ob sich dieses Verhalten in quantitativer Übereinstimmung mit obiger Reaktionsgleichung befindet. Um dies zu entscheiden, wollen wir uns zwei Akkumulatoren, welche mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration gefüllt sind, mit ihren elektromotorischen Kräften gegeneinander geschaltet denken. Und zwar möge Akkumulator I mit konzentrierterer Säure gefüllt sein als Akkumulator II. Da nun die elektromotorische Kraft von I höher ist als von II, so können wir diesem System einen Strom entnehmen, welcher getrieben wird durch die Differenz der elektromotorischen Kräfte, und mittels dieses Stromes äussere Arbeit verrichten. Hierbei wird Akkumulator I entladen, Akkumulator II dagegen mit der gleichen Strommenge geladen. Der Verbrauch der festen Stoffe PbO_2, Pb und $PbSO_4$ in der einen Zelle wird folglich durch die Bildung der gleichen Menge derselben Stoffe in der anderen Zelle vollkommen gedeckt und es bleibt als stromliefernder Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren nur die Überführung von $2\,H_2SO_4$ aus der konzentrierteren Lösung in I in die verdünntere in II, und der Transport von $2\,H_2O$ aus der verdünnteren Lösung in II in die konzentriertere in I. Der Überführung von 1 g-Mol. H_2SO_4 entspricht bekanntlich eine Strommenge von 96540 Coulomb, die von unserem System hierbei geleistete Arbeit ist daher

$$A = \Delta E \cdot 96540 \text{ Voltcoulomb},$$

wenn wir mit ΔE die Differenz der elektromotorischen Kräfte von I und II bezeichnen.

Die Berechnung von A können wir noch auf zwei anderen voneinander unabhängigen Wegen ausführen, einmal durch Benutzung der Wärmetönung und des Temperaturkoeffizienten von ΔE, zweitens aus den Wasserdampfspannungen der Schwefelsäurelösungen, indem wir uns die Überführung durch isotherme Destillation herbeigeführt denken und die berühmten Rechnungen, welche Helmholtz für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Calomelelementes von der Konzentration seiner Lösungen entwickelt hat, auf den Akkumulator in Anwendung bringen. Bei der Wichtigkeit, welche diese Berechnungen für die Akkumulatortheorie besitzen, wird es sich empfehlen beide Wege zu verfolgen.

Die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ist von Thomsen gemessen worden, aus der von ihm gegebenen empirischen Formel folgt, dass die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a g-Mol. $\cdot H_2SO_4$ mit b g-Mol. H_2O gegeben ist durch:

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1{,}798\,a}\, 17860 \text{ cal.}$$

Die bei dem Schwefelsäuretransport von Akkumulator I nach Akkumulator II entwickelte Wärme ist offenbar gegeben durch die Differenz der Beimischungswärmen von 1 g-Mol. H_2SO_4 zu Schwefelsäure in II weniger derjenigen zu Schwefelsäure in I, und die bei dem Wassertransport von II nach I frei werdende Wärme durch die Differenz der Beimischungswärme von 1 g-Mol. H_2O zu I weniger derjenigen zu II. Die Beimischungswärme von 1 H_2SO_4 bezw. von 1 H_2O zu einer grossen Menge einer Schwefelsäuremischung von a g-Mol. H_2SO_4 und b g-Mol. H_2O ist nun gegeben durch die partiellen Differentialquotienten von W nach a bezw. nach b. Bezeichnen wir erstere Wärmemenge mit Q, die zweite mit Q', so ist:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17860\, b^2}{(b + 1{,}798\,a)^2} \text{ cal.}$$

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{,}798\, a^2}{(b + 1{,}798\,a)^2}\, 17860 \text{ cal.}$$

Die dem stromliefernden Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren entsprechende Wärmetönung U ist also:

$$U = Q_{II} - Q_I + Q'_I - Q'_{II}.$$

Nun besteht nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in Helmholtz'scher Form, zwischen der Änderung der freien Energie A, ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{\partial A}{\partial T}$ und der Wärmetönung U eines Prozesses bekanntlich die Beziehung:

$$A = U + T \frac{\partial A}{\partial T},$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet, bei welcher der Prozess verläuft. Beachtet man, dass

$$A = \Delta E \cdot 96540 \text{ Voltcoulomb}$$

und 1 Voltcoulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so wird

$$\Delta E = \frac{U}{23073} + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Da der Temperaturkoeffizient des Akkumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration durch



Streintz*) gemessen ist, so haben wir alle Daten zur Berechnung von ΔE.

Wie erwähnt, können wir die Berechnung von ΔE noch auf einem zweiten von obigem unabhängigen Wege durchführen. Die Arbeit, welche die Überführung von $1\ H_2SO_4$ von I nach II in maximo zu leisten vermag, ist gegeben durch die Differenz der Beimischungsarbeit von $1\ H_2SO_4$ zu II und derjenigen zu I. Zur Berechnung der Beimischungsarbeit denken wir uns die Beimischung in der Art ausgeführt, dass wir zu 1 g-Mol. Schwefelsäure zunächst aus dem Akkumulator so viel Wasser isotherm hinüber destillieren, dass die Säure auf gleiche Konzentration mit der Akkumulatorsäure gebracht ist, die so verdünnte Säure können wir dann ohne Arbeits-Aufwand oder -Gewinn dem Akkumulator beimengen. Sind in der Akkumulatorsäure auf 1 g-Mol. Schwefelsäure $n = 18\frac{b}{a}$ g Wasser enthalten, so ist die Beimischungsarbeit gegeben durch die Destillationsarbeit von n g Wasser aus dem Akkumulator zu 1 g-Mol. Schwefelsäure. Bezeichnen wir die konstante Wasserdampfspannung der Akkumulatorsäure mit p_1 bezw. p_2, den variabeln Druck über den g-Mol. Säure mit p, so ist die Destillationsarbeit pro g Wasser bekanntlich

$$\frac{RT}{18}\ln\frac{p_1}{p},$$

worin R die auf ein g-Mol. bezogene Gaskonstante bedeutet. Bei Destillation von n_1 g Wasser gewinnen wir daher eine Arbeit von

$$A_I = \frac{RT}{18}\int_0^{n_1}\ln\frac{p_1}{p}\,dn.$$

Die mit dem Transport von $1\ H_2SO_4$ von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist daher

$$A_{II} - A_I = \frac{RT}{18}\int_0^{n_2}\ln\frac{p_2}{p}\,dn - \frac{RT}{18}\int_0^{n_1}\ln\frac{p_1}{p}\,dn.$$

$$= \frac{RT}{18}\left(n_2\ln p_2 - n_1\ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2}\ln p\,dn\right).$$

Die mit der Wasserüberführung verbundene Arbeitsleistung ist gleich der Destillationsarbeit von 1 g-Mol. Wasser von II nach I, also gleich:

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}.$$

Drücken wir die Gaskonstante R in elektrischem Energiemass aus, setzen wir also

$$\frac{R}{96\,540\ \text{Coulomb}} = 0{,}860 \cdot 10^{-4}\ \text{Volt},$$

so haben wir zur Berechnung von ΔE die Gleichung

$$\Delta E = \frac{0{,}860\cdot 10^{-4}}{18}\,T\left(n_2\ln p_2 + 18\ln\frac{p_2}{p_1} - n_1\ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2}\ln p\,dn\right)$$

oder bei Verwendung Brigg'scher Logarithmen

$$\Delta E = 0{,}1100\cdot 10^{-4}\,T\left(n_2\log p_2 + 18\log\frac{p_2}{p_1} - n_1\log p_1 - \int_{n_1}^{n_2}\log p\,dn\right) \quad .\ .\ .\ .\ .\ 3)$$

Da wir nun dank der Bemühungen von Dieterici*) in dem Besitz äusserst exakter Dampfspannungsmessungen von Schwefelsäurelösungen sind, so haben wir auch auf diesem zweiten Wege alle Daten zur Berechnung von ΔE.

Um die Formeln 2 und 3 mit der Erfahrung zu vergleichen, habe ich eine aus zwei formierten reckteckigen Bleiplatten bestehende Plantéezelle in schmelzendes Eis gesetzt, mit verschiedenen Schwefelsäurelösungen gefüllt und mit einem Präzisionsvoltmesser die zugehörigen elektromotorischen Kräfte gemessen. Die Zelle wurde vor jeder Messung stark überladen und hierauf mit angeschaltetem Voltmesser solange stehen gelassen, bis die Gaspolarisation verschwunden war und das Instrument seine Einstellung nicht mehr veränderte, was bei der dünnen aktiven Schicht schon nach etwa einer halben Stunde eintrat. Die Resultate enthält folgende Tabelle. Die Werte der Wasserdampfspannungen p sind aus den ebenfalls bei 0° C. vorgenommenen Messungen von Dieterici interpoliert.

Nr.	Elektromotorische Kraft E	Säuredichte	% H_2SO_4	n	Dampfdruck p mm Hg
I	2,29	1,496	58,37	69,88	0,796
II	2,18	1,415	50,73	95,16	1,438
III	2,05	1,279	35,82	175,58	2,900
IV	1,94	1,140	19,07	415,8	4,150
V	1,82	1,028	3,91	2408,4	4,574

Die Differenzen der elektromotorischen Kräfte habe ich nach Formel 2 und 3 berechnet und in folgender Tabelle neben die gemessenen gestellt.

Wie die Zahlen beweisen, ist die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung vorzüglich, sie würde vielleicht noch besser werden, wenn der

*) F. Streintz, Wied. Ann. Bd. 46, S. 459.

*) Dieterici, Wied. Ann. 1893, Bd. 50, S. 61.

Nr.	ΔE				
	berechnet		gemessen		
	aus U	aus p	Verfasser	Heim	Streintz
I—V	0,40	0,45	0,47	—	—
I—IV	0,29	0,34	0,35	—	—
II—IV	0,22	0,25	0,24	—	—
II—V	0,32	0,37	0,36	—	—
III—V	0,22	0,22	0,23	—	0,23
III—IV	0,11	0,12	0,11	0,12	0,13
II—III	0,11	0,13	0,13	—	0,15
I—II	0,08	0,08	0,11	—	—
IV—V	0,11	0,10	0,12	—	0,11

Änderung von p und U durch das gelöste Bleisulfat Rechnung getragen wäre. Die aus U berechneten Werte sind natürlich ungenauer, da sie aus einer, sich nur unvollkommen der Wirklichkeit anschmiegenden Formel abgeleitet sind. Der Wert des Gliedes $T\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ in Formel 2 ist den Messungen der Temperaturkoeffizienten von Streintz*) entnommen, was mit genügender Genauigkeit geschehen konnte, da der Wert dieses Gliedes in maximo nur 0,02 Volt betrug. Um Formel 2 und 3 auch an einem technischen Akkumulator vor grösserer Kapazität zu prüfen, habe ich den an Tudor-Akkumulatoren vorgenommenen Messungen von Heim**) und Streintz*), soweit es die Angaben über Temperaturkoeffizient etc. zuliessen, die gleichen Differenzen entnommen und in die Tabelle eingefügt. Wie die Zahlen beweisen, gelten Formel 2 und 3 auch für die in der Technik gebräuchlichen Formen des Akkumulators.

Die Thatsache, dass die obigen auf zwei von einander unabhängigen Wegen durchgeführten Rechnungen in so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen, beweist mit dem erwähnten Resultat der thermochemischen Untersuchung von Streintz auf das Bestimmteste, dass der stromliefernde Prozess im Akkumulator nur der durch Gleichung 1 dargestellte und kein anderer sein kann. Reversibel entstehende und vergehende Zwischenprodukte sind natürlich nicht ausgeschlossen. Die Bildung bezw. Zersetzung von $Pb\,O_2$, Pb und $PbSO_4$ kann daher nur ein primärer und nicht ein mit Verlust von freier Energie verbundener sekundärer Vorgang sein, wie es die Theorien von Elbs und Darrieus durch die Annahme primärer Bildung und sekundären Zerfalles von Bleidisulfat bezw. von Überschwefelsäure fordern. Von den bestehenden Theorieen des Bleiakkumulators ist daher nur die Theorie der Superoxyd-Ionen von Liebenow mit der Thermodynamik im Einklang und kann daher allein aufrecht erhalten werden.

*) F. Streintz, Wied. Ann. 1892, Bd. 46, S. 454.

**) C. Heim, Elektrotechn. Ztschr. 1889, Bd. 10, S. 88.

2) Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Säurekonzentration.

Bekanntlich ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators bei der Ladung um einige Zehntel Volt höher als bei der Entladung, wodurch ein erheblicher Energieverlust verursacht wird. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit unserer Reaktionsgleichung und den obigen Rechnungen in Widerspruch zu stehen, sie ist wohl die Hauptursache gewesen, dass man den Prozess im Akkumulator als einen teilweise irreversibeln darzustellen suchte. Diese Schwierigkeit schwindet jedoch leicht, wenn man nicht nur den chemischen Prozess, sondern auch die mechanische Konstruktion der Elektrodenplatten in Betracht zieht. An beiden Polen ist die wirksame Substanz als poröse, schwammige Masse zugegen. Die bei der Ladung an beiden Elektroden frei werdende Schwefelsäure kann daher nur langsam nach aussen treten, sodass die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz ansteigen muss. Bekanntlich sieht man ja auch bei der Ladung Schlieren von dichterer Säure an den Elektrodenplatten herabfliessen. Der Akkumulator muss sich folglich bei der Ladung so verhalten, als ob er mit Säure von höherer Konzentration gefüllt wäre. Bei der Entladung dagegen muss sich derselbe verhalten wie ein Akkumulator mit verdünnter Säure, da die poröse Beschaffenheit der aktiven Masse den Ersatz der verbrauchten Säure und das Heraustreten des gebildeten Wassers verzögern muss. Da durch die obigen Messungen und Rechnungen bewiesen ist, dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure erheblich ansteigt, so wird es begreiflich, wenn die Ladespannung um einige Zehntel Volt höher liegt, als die Entladespannung. Der Energie-Nutzeffekt des Akkumulators beträgt nun durchschnittlich nur 75—85 %, obgleich man bei der Entladung 94—97 % der bei der Ladung aufgewandten Strommenge zurückerhält; der Energieverlust ist daher grösstenteils durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung, also durch die Konzentrationsdifferenz der Säure in den Platten

bedingt. Von welchen Umständen wird nun die Grösse dieses Energieverlustes abhängen? Um diese Frage zu entscheiden, müssen wir zunächst erörtern, wodurch der Konzentrationsausgleich herbeigeführt wird. Bisher hat man angenommen, dass letzterer durch Diffusion geschehe, ohne sich darüber Rechenschaft zn geben, wie es möglich ist, dass eine Hydrodiffusion in engen Kanälen, die nicht durch Konvektion unterstützt wird, mit einer so kräftigen Elektrolyse, wie sie im Akkumulator stattfindet, Schritt zu halten vermag. Die obigen Rechnungen beweisen nun aber, dass sich an der Berührungsstelle zweier Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration erhebliche Potentialdifferenzen ausbilden. Da nun die aktive Masse beider Elektroden eine in Bezug auf Schwefelsäure reversible Elektrode darstellt und Bleischwamm und Bleisuperoxyd metallisch leitende Körper sind, so können diese Kräfte polarisationsfrei in die Platten eintreten. Es müssen mithin in den Plattenporen kräftige Konzentrationsströme verlaufen und diese elektrischen Strömungen sind es, welche vorzugsweise den Säuretransport in und aus den Platten bewerkstelligen. Der Säuretransport innerhalb der aktiven Schicht erfolgt daher in der Art, dass bei Stromschluss die Säurekonzentration in den Elektrodenplatten solange steigt bezw. sinkt, bis die elektromotorische Kraft der lokalen Konzentrationsströme so gross geworden ist, dass letztere in der Zeiteinheit ebensoviel Säure in die Plattenporen hinein bezw. aus diesen heraus schaffen, als durch den Akkumulatorstrom in derselben Zeit verbraucht bezw. gebildet wird. Einer jeden Ladungs- und Entladungs-Geschwindigkeit wird ein bestimmtes Konzentrationsgefälle und daher auch ein besonderer Wert der elektromotorischen Kraft entsprechen, wie es die Erfahrung längst gelehrt hat. Ist die Annahme richtig, dass der Energieverlust im Akkumulator grossenteils durch das Auftreten von Konzentrationsströmen in den Platten verursacht ist, so muss sich aus dieser auch der Einfluss der verschiedensten Bedingungen, wie Säurekonzentration, Temperatur, Lade- und Entladestromstärke etc. auf den Energieverlust quantitativ ermitteln lassen.

Der Arbeitsbetrag, welcher zur Erzeugung und Erhaltung einer Konzentrationsdifferenz aufgebraucht wird, muss gleich der Arbeit sein, welche man bei dem Konzentrationsausgleich in maximo zu gewinnen vermag, da der Vorgang der Konzentrationsänderung isotherm und reversibel leitbar ist. Der Energieverlust im Akkumulator ist daher gleich der Arbeit zu setzen, welche die lokalen Konzentrationsströme bei ihrem Verlauf leisten, d. h. gleich der durch diese erzeugten Wärmemenge. Es ist daher der Energieverlust

$$\varepsilon = i^2 w t \text{ Voltcoulomb},$$

wenn wir mit i die Summe der Stromstärken, mit w die Summe der Widerstände und mit t die Zeit in Sekunden aller in den Platten verlaufenden Konzentrationsströme bezeichnen. Der Widerstand w setzt sich zusammen aus dem Widerstand der Plattensubstanz und demjenigen der in den Poren enthaltenen Säure. Da nun ersterer gegen letzteren verschwindend klein ist, so können wir setzen

$$w = \frac{\gamma}{k},$$

wenn γ die Widerstandskapazität der Plattenporen und k die mittlere Leitfähigkeit der Säure in der Elektrodensubstanz bezeichnet. Es wird also:

$$\varepsilon = \frac{\gamma i^2 t}{k} \text{ Voltcoulomb}.$$

Nun ist bei konstanter Stärke des Akkumulatorstromes auch die elektromotorische Kraft des Akkumulators konstant, es muss daher auch das Konzentrationsgefälle in den Platten einen konstanten Wert besitzen, d. h. es wird durch die lokalen Konzentrationsströme die Säure ebenso schnell ersetzt bezw. fortgeschafft, wie sie durch den Akkumulatorstrom verbraucht bezw. gebildet wird. Da nun die Ausgleichgeschwindigkeit des Konzentrationsgefälles proportional i, die Bildungsgeschwindigkeit aber proportional der Stärke des Akkumulatorstromes J ist und für einen stationären Zustand erstere gleich der letzteren sein muss, so folgt, dass i^2 proportional J^2 ist. Ist C der Proportionalitätsfaktor, so wird der Energieverlust

$$\varepsilon = C \frac{\gamma}{k} J^2 t \text{ Voltcoulomb}.$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit des Energieverlustes von dem mechanischen Bau der Platten (durch γ), von der Leitfähigkeit der Plattensäure, von der Stromstärke und der Zeit dar.

Da nun die Säure in den Platten bei der Ladung konzentrierter, bei der Entladung verdünnter ist als aussen, so würde bei der Ladung ε ein Minimum (k ein Maximum) erreichen bei Verwendung von Akkumulatorsäure, welche verdünnter ist als diejenige von maximaler Leitfähigkeit; bei der Entladung dagegen bei Verwendung von Säure, die konzentrierter ist als letztere.

Bei gleicher Lade- und Entladestromstärke wird daher der Akkumulator mit maximalem Nutzeffekt



arbeiten, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit Säure von 30,4 % H_2SO_4 und der Dichte 1,224 gefüllt ist. Thatsächlich haben die neuesten Untersuchungen von Earle*) bei einem Akkumulator von 0,6 cm dicken Platten ein ausgeprägtes Maximum bei einer Säure von 30,8 % H_2SO_4 (Dichte 1,23) ergeben, bei einem Akkumulator von 1 cm dicken Platten war das Maximum abgeflacht und lag zwischen 29,2 und 39,5 % H_2SO_4 (Dichte 1,20 und 1,30). Diese Messungen bestätigen also unsere Formel für den Energieverlust auf das vortrefflichste.

In seiner bekannten Akkumulatorenuntersuchung (l. c.) hat dagegen Heim das Maximum des Nutzeffektes schon bei einer Säure von 22 % H_2SO_4, gemessen im geladenen Zustand, gefunden, doch ist diese Verschiebung des Maximums nach der geringeren Konzentration leicht durch den Umstand zu erklären, dass Heim die Entladungen erst 10 bis 12 Stunden nach beendigter Ladung vornahm. Bei einer Säure von über 20 % H_2SO_4 nimmt aber nach den Beobachtungen von Heim der Entladungsbetrag mit der Zeit zwischen Ende der Ladung und Anfang der Entladung merklich ab, wahrscheinlich durch Bildung von weissem Sulfat. Gleich einfach findet auch das rasche Abfallen des Nutzeffektes mit der Temperatur oder durch Zusatz schlechtleitender Stoffe zur Säure, wie gelatinöser Kieselsäure u. dgl. durchdie Abnahme der Leitfähigkeit k seine Erklärung.

In obiger Formel für ε ist k noch eine unbekannte Funktion von J. Diese liesse sich zwar experimentell ermitteln, doch hat eine Aufstellung einer derartigen Formel vorläufig keinen Wert, da es noch an hinreichend exakten Messungen der Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Stromstärke fehlt, um eine solche Formel auf ihre Richtigkeit prüfen zu können.

Bei gleicher Lade- und Entladestromstärke wird jedoch der Mittelwert k in roher Annäherung als von J unabhängig angesehen werden können, da die Säurekonzentration in den Elektroden bei der Ladung um nahe ebensoviel über derjenigen der Akkumulatorsäure liegt, als sie bei der Entladung darunter liegt.

Setzt man für $C\frac{\gamma}{k}$ eine einzige Konstante K ein, so wird $\varepsilon = KJ^2t$

und bei variabler Stromstärke natürlich:

$$\varepsilon = K\int J^2 dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

*) Diese Ztschr. II, 502.

Wählt man nun die Konstante so, dass der ebenfalls $\int J^2 dt$ proportionale Energieverlust durch die Joule'sche Wärme des Akkumulatorstroms mit einbegriffen ist, so giebt obige Formel den ganzen im Akkumulator auftretenden Energieverlust, mit alleiniger Ausnahme der sehr geringen durch Selbstentladung und Gasentwicklung auftretenden Verluste.

Leider liegen zur Zeit nur sehr wenige Messungen über die Abhängigkeit des Nutzeffektes bei verschiedenen Stromstärken vor, bei denen die mittlere Lade- und Entladestromstärke einigermassen gleich gross sind, auch ist fast niemals für Konstanthaltung der äusseren Bedingungen, wie Temperatur u. dgl., Sorge getragen.

Es ist daher nur eine rohe Prüfung obiger Formel möglich. Folgende Tabelle enthält Messungen an einer Tudor-Batterie und einer Correns-Batterie.*) Erstere sind von Berner, Conz, Peukert und Voller, letztere von Germershausen, Heim, W. Kohlrausch und Seifert ausgeführt. Spalte 6 enthält die mittels obiger Formel aus dem Energieverlust abgeleiteten Werte von K. Zur Berechnung wurden drei aufeinanderfolgende Messungen verwandt, bei denen J ungefähr den gleichen Wert besass.

	Nr.	Versuchsdauer in Std.	Ampère im Mittel	Watt-Stunden	K	Arbeitsnutzeffekt der Entladung gemessen	berechnet	
Ladung .	1	5,4	134,3	1670				Tudor-Batterie
Entladung	2	4,5	152,7	1320	0,0019	0,76	0,79	
Ladung .	3	5,5	139,6	1800				
Ladung .	5	4,37	175	1830				
Entladung	6	3,45	195	1280	0,0017	0,75	0,75	
Ladung .	7	3,83	179,3	1600				
Entladung	8	2,0	311	1130				
Ladung .	9	2,38	292	1720	0,0015	0,65	0,61	
Entladung	10	2,0	302	1110				
Ladung .	1	6,30	157	2170				Correns-Batterie
Entladung	2	6,03	154,7	1850	0,0009	0,87	0,88	
Ladung .	3	6,0	155	2060				
Ladung .	5	4,78	178,8	1910				
Entladung	6	4,60	196,7	1780	0,0005	0,91	0,86	
Ladung .	7	4,90	183,4	1990				
Entladung	8	2,63	309	1570				
Ladung .	9	2,7	316,5	1950	0,0008	0,78	0,77	
Entladung	10	2,43	318,0	1500				

Der Wert von K ist für beide Batterieen so konstant, als man es von einer derartigen tech-

*) Schoops Werke: „Die Sekundärelemente" entnommen.



nischen Messung nur erwarten kann, obgleich J^2 um das 4-fache variiert. Die stärkere Abweichung des zweiten Wertes der Correns-Batterie ist wohl durch irgend eine Störung bei der Messung zu erklären, wie auch der hohe Nutzeffekt von 91 % beweist.

Das deutlich ausgeprägte Fallen von K mit zunehmender Stromstärke ist wahrscheinlich durch die vermehrte Wärmeentwicklung und die dadurch erhöhte Leitfähigkeit k verursacht. Um einen Anhalt zu geben, wie weit eine solche Konstante die Änderung des Nutzeffektes mit der Stromstärke zu ermitteln erlaubt, sind in der letzten Kolumne der Tabelle die aus dem Mittelwert von K (für Tudor-Batterie 0,0017, für Correns-Batterie 0,00085) und der Ladungsarbeit berechneten Nutzeffekte der Entladung neben die gemessenen gestellt. Sollte Formel 4 auch einer genaueren Prüfung standhalten, so wird es in Zukunft bei einer Akkumulatoruntersuchung nicht mehr nötig sein, den Nutzeffekt bei verschiedenen Stromstärken zu bestimmen: Eine einzige Messung bei einer beliebigen Stromstärke wird genügen, um durch den Wert von K (mit Angabe der Stromdichte) die Rentabilität des Arbeitens des Akkumulators vollkommen zu charakterisieren.



STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN.

Von *L. Glaser*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie in Göttingen).



Mit der elektrolytischen Zersetzung und Bildung des Wassers haben sich seit Anfang dieses Jahrhunderts eine Reihe Forscher beschäftigt. Bot doch gerade diese Erscheinung das grösste Interesse, denn bei vielen Zersetzungen von Lösungen durch den elektrischen Strom bildeten sich gerade an den Polen Wasserstoff und Sauerstoff, die beiden Komponenten des Wassers. Alle Versuche aber trugen nur einen rein experimentellen Charakter. Zum ersten Mal diesen Fall auch theoretisch behandelt zu haben, ist das Verdienst von Helmholtz*), der in seinen beiden Abhandlungen: „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge" und „Untersuchungen die Elektrolyse des Wassers betreffend" nach thermodynamischen Grundprinzipien die zur Zersetzung des Wassers notwendige elektromotorische Kraft berechnete. Wir werden weiter unten seine Formel aus der osmotischen Theorie ableiten und verallgemeinern.

Nach der Methode der Bläschenbildung bestimmte er die zur Wasserzersetzung bei Atmosphärendruck erforderliche Kraft zu 1,6447 Volt, doch ergab die empfindlichere Druckmessungsmethode 1,783, also einen erheblich höheren Wert. Helmholtz selbst weist in seinen Arbeiten darauf hin, dass die Frage der elektrolytischen Wasserzersetzung noch nicht völlig geklärt sei und darüber noch weitere Versuche angestellt werden müssten.

*) Helmholtz, ges. Abh. Bd. III, pag. 92 u. 267.

Unter Zugrundelegung der Untersuchungen von Helmholtz suchte Sokolow*) weiter in den Mechanismus der Wasserzersetzung einzudringen. Er schloss aus der Polarisation von zwei in der Nähe der Zersetzungselektroden befindlichen Platinspitzen, dass eine spurenweise Elektrolyse des Wassers schon bei den kleinsten Kräften stattfinde.

Weiter wollte er durch die Wirkung eines Calomelelementes (1,072 Volt) eine merkliche Wasserzersetzung konstatiert haben, doch konnte er nur an der Kathode das Aufsteigen von Gasblasen konstatieren, deren chemische Zusammensetzung er nicht weiter untersuchte.

Einen grossen Fortschritt in der Kenntnis der elektrolytischen Zersetzung überhaupt bedeuten die beiden Arbeiten Le Blancs**). An der Hand eines grossen und sehr sorgfältig ausgearbeiteten Beobachtungsmaterials zeigte er, dass die Formeln, welche nach dem Vorgange von Nernst die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kombination zu berechnen gestatten, in analoger Weise auch gelten für den umgekehrten Fall der Elektrolyse. Jedes in Lösung befindliche Ion hat mehr oder minder das Bestreben in derselben zu bleiben; erst dadurch, dass man eine gewisse elektromotorische Kraft anwendet, kann man die Abscheidung desselben bewirken. Diese

*) Wied. Ann., Bd. 58, pag. 209 ff.

**) Le Blanc, Die elektromot. Kraft der Polarisation. Z. ph. Ch. 8, pag. 299, Z. ph. Ch. 12, pag. 332.



Kraft ist bei gegebener Konzentration und gegebener Elektrode für ein gewisses Ion eine konstante Grösse.

Den umgekehrten Prozess der Wasserbildung in der Wasserstoff-Sauerstoffkette hat besonders Smale*) studiert und für Säuren und Basen, die bei ihrer Zersetzung H und O entwickeln, den Wert 1,075 Volt für die elektromotorische Kraft der Kette gefunden.

Die Gleichung für die elektromotorische Kraft der H-O Kette, demnach auch, wenn der Vorgang reversibel verläuft, die zur Trennung der Gase aufzuwendende elektromotorische Kraft, lässt sich darstellen durch die Gleichung

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = RT\left(\ln \frac{P_1}{p_1} + \ln \frac{P_2}{p_2}\right);$$

P_1 und P_2 sind die Lösungstensionen der Gase, p_1 und p_2 die osmotischen Gegendrucke des Wasserstoff- und Hydroxylions in der Lösung.

Sind aber die Gase auf einen höheren Druck als eine Atmosphäre zu bringen, so muss eine entsprechend grössere Arbeit geleistet werden, nämlich die, um ein Gas vom Drucke d_0 auf den Druck d_1 zu bringen. Hierfür bedarf es aber für ein elektrochemisches Äquivalent Knallgas der Arbeit $\frac{3}{4} RT \ln \frac{d_1}{d_0}$.

Kombiniert man zwei Gasketten, die mit Wasserstoff und Sauerstoff beschickt sind, mit einem Elektrolyten vom Dampfdruck $\varkappa_1$ und einem anderen vom Dampfdrucke $\varkappa_0$, so wird, wenn $\varkappa_1$ und $\varkappa_0$ von einander verschieden sind, bei Gegeneinanderschaltung der beiden Elemente ein Strom die Kombination durchfliessen, solange bis die elektromotorische Kraft beider Elemente gleich gross geworden ist. Ist $\varkappa_0$ grösser als $\varkappa_1$, die Lösung mit dem Dampfdrucke $\varkappa_1$ also die konzentriertere, so muss offenbar die elektromotorische Kraft der einen Kette ε_0 kleiner sein als die der andern ε_1, denn wäre das umgekehrte der Fall, so würde der die Kette durchfliessende elektrische Strom in der konzentrierten Lösung Wasserstoff und Sauerstoff bilden, in der verdünnteren die Gase als Wasser kondensieren. Auf diese Weise würde die konzentrierte Lösung noch mehr konzentriert werden, die verdünnte noch verdünnter werden. Das widerspricht aber dem zweiten Hauptsatz.

Nun kann man den stromerzeugenden Vorgang durch isotherme Destillation rückgängig machen, indem man aus der konzentrierten Lösung eine gewisse Menge Wasser verdampfen und diese sich über der verdünnten Lösung wieder verdichten lässt. Hierzu bedarf es aber für ein elektrochemisches Äquivalent der Arbeit $\frac{1}{2} RT \ln \frac{\varkappa_0}{\varkappa_1}$.

Allgemein wird demnach die Formel für die Gaskette lauten:

$$\pi = RT\left\{\ln \frac{P_1}{p_2} + \ln \frac{P_2}{p_1} + \frac{3}{4} \ln \frac{d_1}{d_0} - \frac{1}{2} \ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_0}\right\}.$$

Darin bedeutet also P_1 und P_2 die Lösungstension der beiden Elekroden, wenn die beiden Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) unter dem Druck d_0 stehen und die Lösung den Dampfdruck $\varkappa_0$ besitzt. Ist A die elektromotorische Kraft unter diesen Umständen, so wird

$$A = RT\left(\ln \frac{P_1}{p_1} + \ln \frac{P_2}{p_2}\right)$$

und somit

$$\pi = A + RT\left(\frac{3}{4} \ln \frac{d_1}{d_0} - \frac{1}{2} \ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_0}\right).$$

I. Teil.

Die Bildung des Wassers in der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette (HO-Kette).

Die vorliegenden Untersuchungen sollen in erster Linie noch einmal die Resultate der Messungen von Smale*) prüfen, um dann von hier aus weiter in das Gebiet der Wasserbildung und Zersetzung einzudringen.

Kapitel I.

Versuchsanordnung.

Smale arbeitete mit Elementen, die mit Gas gefüllt waren und nun zur Einstellung sich eine Zeitlang selbst überlassen wurden. Man kann aber auch die Gase die Elemente durchströmen lassen und muss hierbei zu denselben Resultaten kommen. Deswegen arbeitete ich mit einem kontinuierlich strömenden Wasserstoff-Sauerstoffstrom. Etwa fünf bis sechs U-Röhren wurden zur Hälfte mit dem Elektrolyten gefüllt und an beiden Seiten durch gut paraffinierte Korkstopfen verschlossen. Die letzteren waren mit je zwei Bohrungen versehen, durch welche das Gas zu- bezw. abgeleitet werden konnte. Die mit den Elektroden versehenen Elemente wurden nun in ein Gestell gesetzt und mit Gummischläuchen zu einer Batterie verbunden. Die Wasserstoffelektroden waren oben in Kontakt mit

*) Smale, Gasketten, Z. ph. Ch. 1896.

*) l. c. Z. phys. Chemie 1895.



einem am Gestell befestigten Kupferstabe, von dem aus der Draht zum Galvanometer ging. Die Ableitungsdrähte der Sauerstoffelektroden tauchten alle in Quecksilbernäpfe, die durch Paraffin vollständig von einander isoliert waren. Auf diese Weise konnten die Elemente einzeln eingeschaltet und gemessen werden. Die elektromotorische Kraft wurde nach der Kompensationsmethode von Poggendorf bestimmt. Die Versuche Smales haben gezeigt, dass man erst bei einer gewissen Grösse der Elektroden die Maximalwerte erhält und deswegen wurden dieselben besonders gross genommen. Die Wasserstoffelektroden, als die konstanteren, hatten eine Abmessung von 5 × 50 mm, die Sauerstoffelektroden 12 × 100 mm. Durch Versuche habe ich mich zwar später überzeugt, dass die Grösse der Elektroden absolut keine Rolle spielt. Bei einer sorgfältigen Reinigung und guten Platinierung liessen sich schon mit Elekroden von 3 × 30 mm die Maximalwerte erhalten, obwohl dieser Punkt etwas später erreicht wurde, als bei den andern Versuchen. Die Hauptsache ist eine gute, gleichmässige Platinierung, durch welche allein übereinstimmende Resultate erhalten werden können. Es ist unbedingt notwendig, dass die Elektroden nicht ganz in den Elektrolyten eintauchen, weil sonst die Werte sehr ungenau werden. Gerade dieses erscheint auffallend, weil doch in der Flüssigkeit eine ziemliche Menge Gas gelöst ist, aber es hat den Anschein, wie wenn die gelösten Gase gar nicht weiter einwirkten, sondern die Gaskette nur durch das Platinschwarz aus dem Gasraum den Sauerstoff oder Wasserstoff aufsaugte und diese Gase an den Elektrolyten bei Stromentnahme abgebe.

Der Wasserstoff wurde aus reinem Zink mit Schwefelsäure entwickelt und mit Kalilauge und Kaliumpermanganat gewaschen. Der Sauerstoff wurde aus einer Sauerstoffbombe entnommen und durch vorgelegte Kalilauge gewaschen. Beide Gase zeigten in der HO-Kette dieselben Werte wie elektrolytisch entwickelter Wasserstoff und Sauerstoff. Nachdem die Gase in langsamem Strom die Batterie passiert hatten, konnten sie durch das Ableitungsrohr Fig. 167 entweichen, welches die Kette gegen die Luft völlig abschloss.

Das verwendete Galvanometer hatte einen inneren Widerstand von 16 Ω, es war viel empfindlicher, als es die Messungen an Gasketten fordern, die ja nur eine Genauigkeit von höchstens 0,001 Volt beanspruchen können.

Es wurde eine grosse Reihe von Messungen ausgeführt, die als Elektrolyten Säuren, Basen oder Salze hatten. Die elektromotorische Kraft der Ketten wurde zu 1,080 Volt im Mittel gefunden, bezogen auf ein im Göttinger Institut für physikalische Chemie befindliches Normal-Clark-Element der physikalisch-technischen Reichsanstalt, dessen elektromotorische Kraft $= 1{,}4336 + 0{,}001\ (15-t)$ angegeben war.

Um bei Salzen den gleichen Wert zu erhalten, war es notwendig, die Lösungen entweder schwach anzusäuern oder schwach alkalisch zu machen, dann verschwinden die etwas niedrigen Werte, die ja auch Smale beobachtet hat, und machen 1,08 Volt Platz. Bei Salzlösungen, die einen ausgesprochen sauren Charakter tragen, z. B. bei Aluminiumsulfat, war dies nicht notwendig. Diejenigen Lösungen, welche bei Stromdurchgang keinen reinen Sauerstoff und Wasserstoff entwickeln, gaben meistens niedrigere Werte der elektromotorischen Kraft.

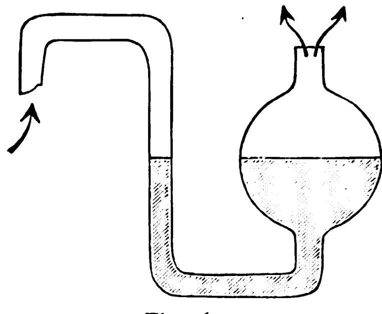


Fig. 167.

Ist eine Kette auf beiden Seiten mit Luft beschickt, so muss sie, zumal wenn sie längere Zeit kurz geschlossen war, die Potentialdifferenz = 0 zeigen. Lässt man jetzt die Gase einströmen, so bemerkt man anfangs ein rapides Ansteigen bis 1,02 Volt. Von hier ab geht die elektromotorische Kraft langsam in die Höhe, um nach etwa 4 bis 5 Stunden 1,08 Volt zu erreichen und nun konstant zu bleiben.

Durch Messung der Einzelpotentiale von Sauerstoff und Wasserstoff gegen eine konstante Kalomelelektrode, fand ich, dass der Wasserstoff fast von Anfang an das maximale Potential hatte, während dieser Wert beim Sauerstoff langsamer anstieg. Es lässt sich dies wohl zurückführen auf die geringe Absorption des Sauerstoffs durch Platinschwarz. Giebt man zu der Flüssigkeit eine kleine Menge einer ganz verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung, so stellt sich die Gaskette bedeutend schneller ein.

Wahrscheinlich zersetzt sich dasselbe in Wasser und Sauerstoff unter Einwirkung des Platinschwarzes und letzterer ist so fein verteilt, dass er rasch von dem Platin aufgenommen wird. Bei Basen wird der Wert überhaupt schneller erreicht wie bei Säuren und fand ich, ebenso wie Smale, dass die Werte für normale Kalilauge etwas über den gewöhnlich gefundenen liegen. Als Mittel von mehreren Untersuchungen ergab sich für Zimmertemperatur 1,085 Volt, die Werte für $NaOH$ zeigten diese Abweichung nicht.

Kapitel II.

Die Kapazitätsuntersuchungen.

Die interessanten Versuche von Cailletet und Collardeau*) haben gezeigt, dass man durch einen Druck von 600 Atmosphären die Leistungsfähigkeit einer Gasbatterie bedeutend erhöhen kann. Aus ihren Darlegungen können wir uns ein deutliches Bild von dem Arbeiten einer HO-Kette machen. Die elektromotorische Kraft ist ca 1 Volt, wenig abhängig vom Druck, und zwar steigt sie etwas mit zunehmendem Drucke, was ja aus der in der Einleitung gegebenen allgemeinen Formel ersichtlich ist. So lange die Gase in den Säckchen, die mit Platinschwamm gefüllt sind, noch reichlich vorhanden sind, bleibt die Stromintensität bei der Entladung ziemlich konstant, um dann rapid abzunehmen.

Leider entladet sich der Akkumulator bei längerem Stehen, die Gase diffundieren einfach und vereinigen sich an den Elektroden zu H_2O.

Gehen wir jetzt zu meinen eigenen Messungen über.

Versuch 1. Gewöhnliches Gaselement mit normal $NaOH$ gefüllt. Stromentnahme $1,8 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Min.	Volt.
0	1,080
4	0,952
8	0,937
10	0,934
40	0,930
75	0,927
135	0,920
200	0,916
300	0,914

Es wurden ca. $3 \cdot 10^{-2}$ Ampèreminuten geliefert. Die elektromotorische Kraft fällt anfangs rasch, um dann ziemlich konstant zu bleiben; an einen Einfluss des Widerstandes des Gaselements kann nicht gedacht werden, derselbe betrug im Mittel $50\,\Omega$, was einen Abfall von 0,005 Volt bedingen würde. Nach 2 Stunden ist der frühere Wert wieder erreicht und zwar verläuft die Regeneration:

	Volt.
nach 1/4 Min.	0,967
„ 4 „	1,009
„ 10 „	1,026
„ 20 „	1,039
„ 120 „	1,079

Versuch 2. Stromentnahme $2,3 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Min.	Volt.
0	1,079
2	1,003
5	0,831
10	0,820
65	0,786
200	0,769
600	0,760

Versuch 3. Stromentnahme $4,2 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Min.	Volt.
0	1,076
15	0,631
25	0,589
30	0,565
35	0,546
50	0,504
60	0,487
80	0,463

Von 0,463 an fällt die elektromotorische Kraft langsamer ab, es bildet sich in der den Abfall der elektromotorischen Kraft skizzierenden Kurve ein Teil aus, der fast parallel der Abscissenachse verläuft. Die Gase können aus dem darüber stehenden Gasraum nicht so rasch in die Elektroden hinein diffundieren, wie sie aus denselben durch die Reaktion an den Polen entfernt werden. Bei geringer Stromentnahme stellt sich bald ein Gleichgewicht ein, d. h. es diffundiert ebenso viel Gas nach, als durch die Reaktion an den Elektroden verschwindet. Es folgt hieraus, dass die Gase nur sehr langsam in die Elektroden nachströmen können.

Kapitel III.

Der Temperaturkoeffizient der HO-Kette.

Eine U Röhre, die mit normal $NaOH$ gefüllt war, wurde mit den beiden als Abschluss dienenden Kugelröhren in einen Thermostaten gebracht, wie ihn Ostwald beschreibt, und nun Gas durchgeleitet, alsdann die zuleitenden Gummischläuche abgeklemmt und allmählich erwärmt, sodann bei der höchsten Temperatur wieder geöffnet, Gas durchgeleitet und dann abgekühlt.

Die Versuche bis 90° wurden in einem Becherglas angestellt, das in einem grösseren mit Wasser gefüllten Gefäss stand, welches erhitzt wurde.

*) Compt. rend. 119, 830.

Bei einem Versuch wurden folgende Werte erhalten:

	beob.	berechn.	Differenz
10^0 =	1,090	1,090	— 0,000 Volt
30^0 =	1,061	1,061	— 0,000 „
40^0 =	1,046	1,047	— 0,001 „
60^0 =	1,018	1,018	— 0,000 „
80^0 =	0,988	0,989	— 0,001 „
100^0 =	0,960	0,960	— 0,000 „

Für die obige Reihe findet man als Temperaturkoeffizient 0,00144. Unter Zugrundelegung dieses Wertes sind dann die unter berechnet stehenden Werte gefunden worden.

Als Mittel von sechs mit verschiedenen Lösungen bestimmten Werten wurde 0,00143 als Temperaturkoeffizient gefunden. Smale findet hierfür die Zahl 0,001416.

(Fortsetzung folgt.)



ELEKTRODEN-HALTER.

Von *Richard Lorenz.*

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)



Man verwendet bei der Elektrolyse in offenen Gefässen sehr häufig kleine Stative aus Messing zur Befestigung der Elektroden und zur Stromzuführung zu denselben, mehr oder minder ähnlich denjenigen, die auch bei der quantitativen Elektroanalyse gebraucht werden. Wo aber viel elektrolysiert wird und eine grosse Zahl von Versuchen nebeneinander im Gang ist, hat diese Art der Elektrodenbefestigung etwas Umständliches, auch Kostspieliges, da der Bedarf an Stativchen bald ein sehr grosser wird. Nach den Katalogen der entsprechenden Firmen beträgt z. B. der Preis für ein „Stativ mit Messingstange und Arm zum Tragen der Elektroden“ 5 bis 9 Mark pro Stück, also 10 bis 18 Mark pro Elektrolyse. Aus diesem Grunde habe ich für den Gebrauch des hiesigen elektrochemischen Laboratoriums kleine Elektrodenhalter anfertigen lassen, die in jedes gewöhnliche „chemische“ Stativ eingeklammert werden können, das in den meisten Fällen als vorhanden angesehen werden kann.

Der Elektrodenhalter besteht (siehe Fig. 168) aus zwei voneinander isolierten Cylinderhälften C_1 und C_2, zwischen denen das Isolierungsmittel J liegt, die durch die isoliert geführte Schraube S fest miteinander verbunden sind. Jede Cylinderhälfte besitzt zwei Bohrungen; die eine durch den ganzen Cylinder hindurchgeführt mit etwas weiterem Loche dient zur Aufnahme des Stiftes, an welchem die Elektrode befestigt ist, die andere verrichtet den Dienst einer Klemmschraube zur Stromzuführung, sowie eventuell zur gleichzeitigen Anbringung der Zweigleitung für das Voltmeter. Die Entfernung der Elektroden in diesem Halter ist gerade auf 1 cm bemessen, was für viele Zwecke, wenn Stromdichten in Betracht kommen oder vergleichende Untersuchungen in verschiedenen Bädern ausgeführt werden, sehr angenehm ist.

Beim Gebrauche spannt man den Elektrodenhalter in die Klammer eines gewöhnlichen chemischen Stativs, nachdem man die Elektroden und

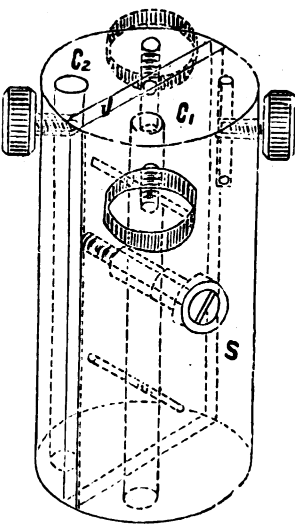


Fig. 168.

Drähte in demselben befestigt hat, und senkt die Elektroden dann durch Herabschieben der Klammer an dem Stativ von oben in das Elektrolysiergefäss ein. Soll dieses erwärmt werden, so stellt man es auf einen Ring, der an demselben Stativ befestigt ist.

Der Apparat wird von Herrn Albert Jöge, Mechaniker, Zürich V, Zeltweg 83, für 3,50 Frcs. (2,80 Mk.) das Stück geliefert, und glaube ich in Anbetracht dieses geringen Preises den kleinen Apparat empfehlen zu dürfen.



REPERTORIUM.

STROMERZEUGUNG.

Über die thermochemische Theorie von Kohleelementen. D. Tommasi, Bull. Soc. chim. de Paris [3] **17**, 963—64 (1897). Verf. wendet sich gegen die Ansicht von Reed, nach welcher in den vom Verf. konstruierten Zellen die Elektricitätserzeugung durch Einwirkung des Natriumchlorids auf das Bleisuperoxyd der einen Elektrode, nicht auf die aus reiner Kohle bestehende andre Elektrode zurückzuführen sei. Erstens werde in solchen Ketten immer das Wasser, nie das Alkalisalz zerlegt, zweitens greife Natriumchlorid, selbst konzentriert, das PbO_2 nicht an, drittens müsste dann die PbO_2-Elektrode die negative sein, während es in Wirklichkeit grade umgekehrt ist, und schliesslich sei die Lösbarkeit der Kohle durch Elektrolyse durch Coehns und Verfassers Versuche längst bewiesen, was dem Hauptbedenken Reeds den Boden entzieht. H. D.

Collins & Cogan wollen elektrische **Elemente** oder **Batterien** mehr transportabel machen (Engl. Pat. Nr. 557, 1896), indem sie den Zwischenraum zwischen den Elektroden mit präparierter Kokosnussfaser ausstopfen. Die Fasern werden zu diesem Zwecke mit Schwefelsäure oder Alkalilauge behandelt, um Fett, Öl und Unreinigkeiten zu entfernen. Nach dem Trocknen wird die Faser pulverig und porös und saugt leicht den Elektrolyten auf. Der Widerstand einer so hergerichteten Zelle soll nur wenig höher sein als der in derselben Zelle ohne die Fasern; auch soll die Haltbarkeit der Fasern ziemlich gross sein. Um die Zeit der Präparation der Faser abzukürzen, soll sich ein Zusatz von 25 % Sago als vorteilhaft erwiesen haben. Nnn.



ANALYSE.

Über die elektrolytische Trennung von Nickel und Kobalt von Eisen. Anwendung zur quantitativen Nickelbestimmung im Stahl. O. Ducru, Bull. Soc. chim. de Paris [3] **17**, 881 bis 886 (1897). Wegen der vorzüglichen Eigenschaften des Nickelstahls ist eine Analyse desselben sehr oft in der Technik von Wichtigkeit. Da die bisherigen chemischen Trennungsmethoden meistenteils unbequem und auch ungenau sind (man muss die Fällung mit Ammoniak sehr häufig wiederholen, um einen ganz reinen Eisenhydroxydniederschlag zu bekommen), schlägt Verf. eine Methode auf elektrochemischem Wege vor. Fällt man eine Nickel und Eisen (letzteres im Überschuss) enthaltende Lösung mit Ammoniak im Überschuss, und elektrolysiert, so wird das Nickel vollständig an der Kathode niedergeschlagen, aber dieser Niederschlag enthält etwas Eisen, eine Korrektion, die aus dem wiederaufgelösten Metall auf chemischem Wege leicht gefunden werden kann. — Verf. dampft die durch Auflösung des Metalles in Salpetersäure erhaltene Lösung mit Schwefelsäure ein, löst in möglichst wenig Wasser, fügt 5—10 g Ammoniumsulfat und 60—70 cbcm konzentrierten Ammoniaks hinzu, und elektrolysiert mit $D_k = 2,5 - 4,5$ Amp./qdcm. Seine Resultate sind:

Angewandt		Gefunden
0,4042 g *Fe*	0,0298 g *Ni*	0,0298 g *Ni*
0,2695 „ „	0,0746 „ „	0,0746 „ „
0,2695 „ „	0,1492 „ „	0,1493 „ „
0,4042 „ „	0,0625 „ *Co*	0,0615 „ *Co*
0,2565 „	Nickelstahl mit 1 % *Ni*	1,07 % *Ni*
0,434 „	„ „ 10 „ „	10,0 „ „
0,2975 „	„ „ 20 „ „	19,75 „ „
0,2959 „	„ „ 25,55 % *Ni*	25,75 „ „
0,2307 „	„ „ 49,57 „ „	49,40 „ „

Die Kobaltlegierungen wurden ebenso behandelt, wie die Nickellegierungen. Der Nickelstahl wurde in Königswasser aufgelöst, statt in Salpetersäure. — Die obenerwähnte Korrektion wegen des Mitausfallens des Eisens ist bei der Nickelstahlanalyse übrigens so gering, dass sie in der Technik zu vernachlässigen ist (höchstens 0,5 %). Den Grund der Eisenabscheidung hat Verf. nicht finden können. Eine Umwandlung des Ferri- in Ferrohydroxyd, welches mit dem Ammonsalz lösliche Doppelsalze bilden könnte, kann deshalb nicht Ursache sein, weil bei Versuchen mit nickelfreien Flüssigkeiten kein Eisen niedergeschlagen wurde, auch die Menge des mitgefällten Eisens mit der Zeit nicht zunahm. Allerdings erhöht Gegenwart von Mangan oder Phosphor den Fehler beträchtlich, doch auch bei Abwesenheit dieser Substanzen wurde Eisen erhalten (s. die ersten 4 Versuche der Tabelle). Verf. meint, dass sekundäre Prozesse eine Rolle spielen, die genauer untersucht werden müssten. — Das Eisen schien sich übrigens in zwei Modifikationen abzuscheiden, da bei Auflösung des Metalles in HNO_3 nur ein Teil mit in Lösung ging, ein anderer aber haften blieb, der sich jedoch in Königswasser löste und dann die Reaktionen der Ferrisalze zeigte. — Zum Schluss bemerkt Verf., dass Gegenwart von Chromsäure die Fällung des Nickels völlig hindert, ob Eisen zugegen ist oder nicht, worauf er später zurückzukommen gedenkt. H. D.

Untersuchung von Platin- und Goldlösungen zum Platinieren. A. Allen, Chem. News **76**, 199 (1897). Verf. giebt einige (rein chemische) Methoden, die bessere Resultate liefern sollen, als die von Baker (l. c. 167) angegebenen, die aber wesentlich Neues nicht enthalten. H. D.

Elektroanalyse von Kupfer-Nickel-Legierungen. A. Riche, J. Pharm. Chimie [6] **6**, 300 bis 303 (1897). Verf. schlägt das *Cu* zunächst aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch nieder (Auf-



lösung der Legierung [Kupfermünzen] in HNO_3, Abdampfen mit H_2SO_4); die Flüssigkeit wird mit NH_3 übersättigt und das Nickel gefällt. Neues ist an dieser Methode nicht zu finden. H. D.



ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Über den Einfluss grosser Stromstärken auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten. T. W. Richards und J. Trowbridge. Am. J. of Science [4] **3**, 391—393 (1897). Verf. haben (l. c. 327) eine Methode beschrieben, Widerstände von Gasen durch Messung der Dämpfung von elektrischen Oscillationen zu bestimmen. Sie haben gefunden, dass der Widerstand der Gase sehr von der Stromstärke abhängt. Sie wenden in dieser Notiz dieselbe Methode auf Elektrolyte an, und finden, dass hier der Einfluss verschwindet, wie zu erwarten war. Ihre Methode giebt jedoch auch dort, wo die Kohlrausch'sche Methode versagt (Polarisation, Unreinheit der Elektroden) richtige Werte. So zeigte letztere bei der Messung einer konzentrierten Kupfersulfatlösung mit Kupferelektroden 10 Ohm, erstere 4 Ohm; als jedoch die Elektroden sorgfältig gereinigt und elektrolytisch verkupfert wurden, ergab auch die Kohlrausch'sche Methode 4 Ohm Widerstand. Verf. heben hervor, dass ihre Methode jedoch nur annähernde Werte giebt. H. D.

Über das elektrische Leitvermögen der Elektrolyte für sehr schnelle elektrische Schwingungen. J. A. Erskine, Wied. Ann. **62**, 454—459 (1897). Verf. benutzte die von Thomson aufgestellte Theorie über die von Leitern hervorgebrachte Schirmwirkung und den daraus zu ziehenden Schluss, dass die Dicke eines Elektrolyten, welche eine bestimmte Schirmwirkung hervorbringt, dem spezifischen Widerstande proportional ist, zu der Widerstandsbestimmung von verschiedenen Elektrolyten für Wechselströme mit der Schwingungszahl $1,3 \times 10^{+8}$, und fand, dass dieselben mit den Widerständen für Gleichstrom innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmten. Vergl. zu diesem und dem vorstehenden Referate Nernst, Schnelle Schwingungen in der Brückenkombination, diese Zeitschr. III, 507 ref. H. D.

Über hydrolytische Dissociation. H. Ley, Berl. Ber **30**, 2193—2196 (1897). Eine vorläufige Mitteilung über Messungen der hydrolytischen Dissociation durch Bestimmung der invertierenden Wirkung der durch die Hydrolyse entstandenen *H*-Ionen auf Rohrzucker. Für Sublimat wurde die Messung durch Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht,

$v =$	16	32	64	128	256
$\lambda =$	1,09	1,66	2,55	3,99	6,32

Verf. meint, dass die Leitfähigkeit des Sublimats zum grössten Teil der abgespaltenen Salzsäure zuzuschreiben sei, und berechnete daraus für $v = 256$ z. B. eine 1,64 prozentige Hydrolyse. Zusatz von Alkalichloriden verringert die Hydrolyse, und zwar meint Verf., dass dieses nicht durch Bildung von Doppelsalzen, sondern durch den Überschuss der Chlorionen und den dadurch bedingten Rückgang der elektrolytischen Dissociation des HCl geschieht. H. D.

Über Messung der Polarisationskapazität. C. M. Gordon, Wied. Ann. **61**, S. 1 (1897). Nach einer ausführlichen historischen Zusammenstellung über Polarisationskapazitätsmessungen führt Verf. die diese Zeitschrift **3**, 163 (1896) im Auszug gegebene Theorie der von ihm benutzten Methode weiter aus, und beschreibt die Versuchsanordnung. Aus den Messungen, die mit dieser Methode gemacht wurden, sei folgendes hervorgehoben: Stromdichte ist von Einfluss für das Telephonminimum; es giebt ein Maximum der Stromdichte, über das hinaus das Minimum sich verschlechtert und schliesslich im Sinne einer Kapazitätszunahme verschiebt. Die Stromperiode ist von keinem Einfluss, im Gegensatz zu den von Wien angegebenen Messungen. Zusatz von Metallsalz (Metall der Elektrode) erwies sich als sehr einflussreich. Folgende Tabelle ($HgCl$ in HCl (3 norm.), Hg als Elektroden) mag den Einfluss illustrieren:

rel. Kapazität Mikrofarad	rel. Konzentration
1,00	1,00
0,86	0,88
0,72	0,67
0,61	0,56
0,55	0,47

Ähnlich verlaufende Zahlenreihen wurden mit $HgCl$ in $NaCl$ und $HgCl$ in H_2SO_4 erhalten.

Die Kapazitätswerte schwanken bei platiniertem Platin sehr nach der vorhergehenden Behandlung der Elektroden. Die darüber angestellten Versuche zeigen, dass die Kapazität durch Sauerstoffpolarisation erheblich, durch Wasserstoffpolarisation ganz ungeheuer vergrössert wurde (die Polarisation geschah durch eine dritte Elektrode; Konzentrationsänderungen im Elektrolyten konnten hier nicht von Einfluss sein, da Umrühren u. dgl. keine Veränderungen hervorbrachten). Von den im Elektrolyten gelösten Gasen (H_2 und O_2) hängt die Kapazität nicht ab. Sie wächst mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten. Gleich nach Eintauchen der mit der Luft in Berührung gewesenen Elektroden in den Elektrolyten fiel die Kapazität zuerst stark, dann immer langsamer.

Blankes Platin zeigte im allgemeinen schlechtes Minimum, jedoch ähnliche Schwankungen, wie platiniertes. Zusatz von Platinsulfat zum Elektrolyten hatte keinen Einfluss, es ist also der Grund der Kapazitätsverschiebungen beim Platin nicht in etwaiger Konzentrationsveränderung der Platinsalze zu suchen, sondern in der Okklusionsfähigkeit des Platins für Gase. — Die erhaltenen Resultate wer-

den dahin diskutiert, dass jedenfalls von einer Abhängigkeit der Kapazität lediglich von der Dicke der Doppelschicht nicht die Rede sein kann, denn eine Vergrösserung der Kapazität durch Konzentrationserhöhung an *Hg*-Ionen kann dann nicht erklärt werden. Wohl aber ist es einleuchtend, dass bei grösseren *Hg*-Ionen-Konzentrationen eine grössere Strommenge erforderlich ist, um bestimmte Veränderungen der Konzentrationen C_2 und C_1 an den Elektroden, die nach der Formel

$$E = n R T \ln \frac{C_1}{C_2}$$

für die Polarisationsspannung maassgebend sind, herbeizuführen, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Polarisationskapazität ist. Ferner ist hervorzuheben, dass Verf. im Gegensatz zu Wien, der eine Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl fand, eine exakte Gültigkeit der Kohlrausch-schen Kondensatorgleichung konstatierte.

Widerstandsbestimmungen nach der Kondensatormethode zeigten, dass bei polierten Elektroden der Widerstand mit der Polarisation wächst (auch nach Ausglühen, wenn auch weniger). Dies ist bei platinierten Elektroden nicht der Fall. H. D.

Zur Theorie der galvanischen Polarisation. A. Oberbeck, Wied. Ann. **63**, (Jubelband) 29—35 (1897). Eine theoretische Erwägung, die zu dem Resultat führt, dass die von Streintz gefundenen Polarisationsunregelmässigkeiten, die diesen Forscher zu der Negierung der Möglichkeit von Polarisationsbestimmungen im ursprünglichen Stromkreis führten, einfach und leicht zu erklären sind. Auf Grund der vier Annahmen: 1. Bei schwachen polarisierenden Kräften verhält sich eine elektrolytische Zelle wie ein Kondensator. 2. Bei stärkeren Kräften ist die Kapazität nicht mehr der polarisierenden Kraft proportional, jedoch eine Funktion derselben; sie wächst mit derselben. 3. Schliesslich erreicht die Polarisation ein Maximum; die Kapazität wird unendlich gross. 4. Es tritt eine freiwillige Depolarisation ein, die der Polarisation proportional ist, gelangt Verf. zu Gleichungen, die durch die Erfahrung bestätigt werden, und mit deren Hülfe sich auch die Streintz'schen Messungen zwanglos erklären lassen. Diese Frage scheint dem Ref. bereits durch die eingehende Arbeit von Haagn, Innerer Widerstand galvanischer Zellen, diese Zeitschrift III, 421, Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen mit geringer Polarisationskapazität, ib. 470, erledigt zu sein. H. D.

Über das Verhalten der Dielektricitätskonstanten und des Brechungsexponenten im magnetischen Felde. R. Koch, Wied. Ann. **63** (Jubelband), 132—137 (1897). Verf. maass die Brechungsexponenten, da die Induktions- resp. Influenzwirkungen bei den zur Ermittlung der Dielektricitätskonstanten nötigen Kapazitätsmessungen störten. Die Untersuchungen sowohl in homogenen wie inhomogenen Feldern ergaben ein absolut negatives Resultat, indem der Brechungsexponent und somit die Dielektricitätskonstante keiner Veränderung durch die Magnetisierung unterworfen war, wie ja auch nach der heutigen Anschauung über Magnetismus, Licht und Elektricität zu erwarten war.

H. D.

Elektrochemische Notizen. H. Jahn, Wied. Ann. **63** (Jubelband) 44—45 (1897). **1. Über die Elektrolyse des Natriumhydroxyds unter Anwendung einer Quecksilberkathode.** Um in Bezug auf die von Arrhenius beobachtete Verzögerung der Wasserstoffentwicklung an Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse von Alkalisalzen eine einwandsfreie experimentelle Entscheidung zu treffen, ob die Verzögerung durch eine Aufnahme von Wasserstoff im Quecksilber, oder durch Bildung von Alkaliamalgam hervorgerufen werde, unternahm Verf. Messungen der bei der Elektrolyse verschwindenden Wärmemenge. Die überhaupt entwickelte Wärme ist

$$W = \alpha J E t - q.$$

α das Wärmeäquivalent der Energieeinheit = 0,2362 für 1 Watt, q die zur Elektrolytenzersetzung gebrauchte Wärmemenge, J Strom, E Spannung, t Zeit. Für q gilt ausserdem die Beziehung $q : 68{,}40$ cal. $= J : J_1$, wo J_1 die Stromstärke bedeutet, die in der Zeiteinheit (hier 1 Stunde gewählt) ein in Milligramm ausgedrücktes Molekulargewicht Wasser zu zersetzen vermag (0,05349 Amp.); 68,40 ($= q_1$) ist die Zersetzungswärme des Mol. Wasser. Bildet sich nun nicht primär Wasserstoff, sondern werden Natriumionen entladen, die sich in dem *Hg* lösen, so muss q_1 sehr viel grösser ausfallen. — Zunächst wurde Schwefelsäure zwischen *Pt* (+) und *Hg* (—) elektrolysiert, um zu untersuchen, ob andere sekundäre Störungen eine Veränderung von q_1 hervorriefen. Verf. fand mit verschiedenen Stromstärken $q_1 = 68{,}5$ im Mittel, d. h. die Zersetzungswärme des Wassers. Dasselbe wurde bei der Elektrolyse von *Na OH* zwischen Platinelektroden gefunden, welches jedoch zwischen *Pt* (+) und *Hg* (—) $q_1 = 102{,}76$ und 105,81 cal. ergab. Wäre die Lösungswärme *Na* in *Hg* gleich Null, was jedoch sicher nicht der Fall ist, so berechnete sich nach Thomsen der Wärmeverlust zu 111,85 cal. Es scheint also, als ob äquivalente Bildung von Natriumamalgam bei diesen Versuchen stattgefunden habe. — Es liegt nun aber kein Grund vor zur Annahme, dass der Verlauf der Reaktion bei Platin anders sei als bei Quecksilber, es findet also wohl auch bei *Pt*-Elektroden eine primäre Neutralisierung von Natriumionen statt, die dann vom Quecksilber begierig aufgenommen werden, am Platin dagegen, da sie hier nicht aufgenommen und der Einwirkung der Lösung entzogen werden können, sofort mit dem Wasser reagieren. Dem Bedenken, dass eine so schnelle und stürmische Reaktion ohne Mitwirkung von Ionen unwahrscheinlich wäre, hält Verf. in Übereinstimmung mit Arrhenius' Ansicht ent-

gegen, dass dergleichen Einwirkungen von Nichtelektrolyten (z. B. Schwefelkohlenstoff auf wasserfreie Amine der Fettreihe) besonders in der organischen Chemie sehr häufig sind.

2. Über eine Modifikation des Warren de la Rue'schen Elementes. Dieselben haben die Form *Ag*, *Ag Cl* ‖ $Zn\,Cl_2\,aq$, *Zn*. Da $Zn\,Cl_2$ unbeständig ist (Bildung von basischen Salzen) und ein Ansäuern nicht angängig, benutzt Verf. statt dessen das Doppelsalz $K_2\,Cl_2, Zn\,Cl_2$. Von vier dieser in einem Kalorimeter aufgestellten Elemente maass Verf. durch Stromentnahme durch 100 Ω die Stromwärme und die in der Zelle entwickelte Wärme, deren Summe, die Gesamtwärme, sich bei zwei Versuchen für 0,01 Amp. zu 36,28 ergab. Spannungsmessung ergab 4,0544 Volt, was für 0,01 Amp. eine Stromwärme von 34,48 cal. ergiebt; 1,80 ist also die Wärmemenge in der Batterie. Nach diesen Messungen ist die E. M. K. des betr. Elementes bei der Temperatur t^0 C.

$$E = 1{,}0136 - 0{,}000194\; t \text{ Volt.}$$

Sämtliche Messungen wurden im Eiskalorimeter ausgeführt. H. D.

Über die elektromotorische Gegenkraft des Aluminiumlichtbogens. N. v. Lang, Wied. Ann. **63** (Jubelband), 191—194. Verf. maass die Polarisation eines zwischen Aluminiumspitzen eingeleiteten Lichtbogens zu 18,8, ein Wert der dem von Grätz gefundenen Polarisationswert Aluminium — Kohle (22 Volt; s. diese Zeitschr. IV, 67) sehr nahe kommt. Werden Kohle und Aluminium als Polspitzen verwandt, so war die Potentialdifferenz der Gegenkraft bei der Stromrichtung Kohle — Aluminium eben so gross als bei zwei Kohlenspitzen, bei umgekehrter Stromrichtung jedoch ungleich niedriger. Also könnte man auch diese Anordnung zur Umwandlung des Wechselstroms in Gleichstrom anwenden. Zu bemerken ist, dass die Stromrichtungen mit der grösseren Gegenkraft bei Grätz und hier gerade entgegengesetzt sind. H. D.

Messung der Temperatur von Elektrolyten an der Oberfläche sehr kleiner Elektroden. F. Richarz und W. Ziegler, Wied. Ann. **63** (Jubelband), 261—267. Ein Probierrohr mit Eis umgeben diente als Zelle; eine Elektrode war ein an der Glaswand anliegender Platincylinder, die andere Drähte von 0,35 bezw. 0,1 mm Dicke; Elektrolyt 20% H_2SO_4 bez. HNO_3 mit Siedepunkten 105° bez. 101°. Ein Thermoelement Platin-Platiniridium wurde durch geeignete Vorrichtung in der Nähe des Drahtes angebracht; Befestigung der beiden Thermoelementdrähte an der Elektrode erwies sich als Fehlerquelle, indem sich der von Kirchhoff aufgestellte Satz, dass die Oberfläche einer Metallelektrode in Berührung mit einem Elektrolyten eine Äquipotentialfläche sein soll, nicht bewahrheitete, da ein Teil des elektrolysierenden Stromes in das Thermoelement gelangte (starke, mit der Stromrichtung sich umkehrende Ablenkung des betreffenden Galvanometers). Die Temperatur stieg mit der Stromstärke des elektrolysierenden Stromes, um bei 6—6,5 resp. 5—5,5 Amp. (bei 0,35 bez. 0,1 mm dickem Draht) bei Schwefelsäure, und 3,0—3,5 bez. 3,5—4 Amp. bei Salpetersäure den Siedepunkt zu erreichen, bemerkbar an einem dem Leidenfrostschen ähnlichen Phänomen. — Berechnet man aus den Dimensionen der Zelle den Widerstand für Temperaturen, die in der Mitte zwischen der Cylinderelektrode und dem Draht liegen, so erhält man ein starkes Sinken des Widerstandes mit der Stromstärke von 0,5—6,5 Amp. in einem Falle z. B. von 0,8—0,3 Ohm. Hieraus lassen sich wiederum die Fehler berechnen, die bei Polarisationsmessungen unter Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes auftreten, da w eine Funktion von i ist. Dieselben sind so gross, dass es durchaus erklärlich wird, wenn diese Messungen z. B. 5,0 Volt Polarisationsspannung angeben in Fällen, wo der Pendelunterbrecher ein Maximum von 2,9 Volt anzeigt. H. D

Umwandlung des Zinksulfats beim Clarkelement. W. Jaeger, Wied. Ann. **63** (Jubelband), 354—365 (1897). Bekanntlich wandelt sich das Zinksulfat $Zn\,SO_4, 7\,H_2O$ (1) bei 39° unter Volumvermehrung in $Zn\,SO_4, 6\,H_2O + H_2O$ (2) um, bei welcher Temperatur die Löslichkeitskurve einen Knick hat. Die Fortsetzungen der sich dort treffenden Kurven konnte nur auf wenige Grade verfolgt werden.

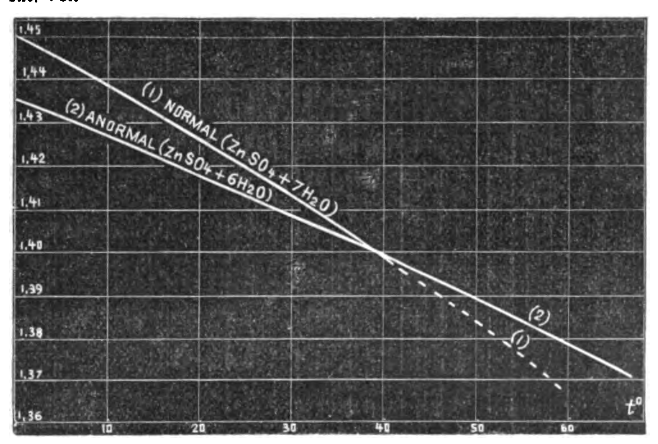


Fig. 169.

An der Hand der Änderungen des Clarkelementes mit der Temperatur ist es jedoch möglich, letzterer Modifikation bis 0° zu folgen. Da die Löslichkeit der Modifikation (2) grösser ist als von (1), muss die elektromotorische Kraft des Clarkelementes unterhalb 39° kleiner sein, wenn das Zinksulfat in Mod. (2) in demselben enthalten ist, als mit Mod. (1). Andererseits ist der Temperaturkoeffizient des Elementes (1) grösser als von (2). Fig. 169 zeigt den beobachteten Verlauf der E. M. K. mit der Temperatur bei beiden Modifikationen.

Die Gleichungen obiger Kurven sind für das normale Element (1):

$$E_t = 1{,}4000 - 0{,}00152\,(t - 39) - 0{,}000007\,(t - 39)^2$$

und für das anomale Element (2):

$$E_t' = 1{,}4000 - 0{,}00102\,(t - 39) - 0{,}000004\,(t - 39)^2$$

Die Messungen wurden in einem Petroleumbade, das in einem Wasserbad auf konstanter Temperatur gehalten wurde, nach der Häussner'schen Kompensationsmethode ausgeführt. Vergleichselement war ein Cadmiumelement (s. diese Zeitschrift III, Jaeger und Wachsmuth, ref.) von 1,019 int. Volt bei 20°.

Nach dem Erwärmen blieben die Elemente meistens längere Zeit anomal auf mehrere Tage, konnten jedoch durch Einwerfen eines Krystalles $Zn\,SO_4$, $7\,H_2O$ sehr viel schneller wieder zurückverwandelt werden. Die ausgezogenen Kurventeile konnten experimentell verfolgt werden. Einige Photographieen zeigen sehr anschaulich diese Verwandlungen, ebenso einige Zahlenreihen, die durch abwechselndes Erwärmen von 0° auf 62° und Abkühlenlassen erhalten sind. Die Fehler gegen die berechneten Werte übersteigen 1 ‰ selten. Ähnliche Verhältnisse findet man übrigens bei Cadmiumelementen. H. D.

Polarisation an dünnen Metallmembranen. W. Nernst und W. Scott, Wied. Ann. **63** (Jubelband), 386—389 (1897). Inhalt der Arbeit ist Untersuchung des Blattgoldes und Blattplatins daraufhin, ob der von Arons, Luggin u. A. konstatierte Ionentransport durch das Metall als Diaphragma auf Anwesenheit von Poren oder auf einer Depolarisation durch die Membran hindurch beruht (diese Zeitschr. III, 408; ref.). Man kann ein mit Poren versehenes Metalldiaphragma schematisch durch

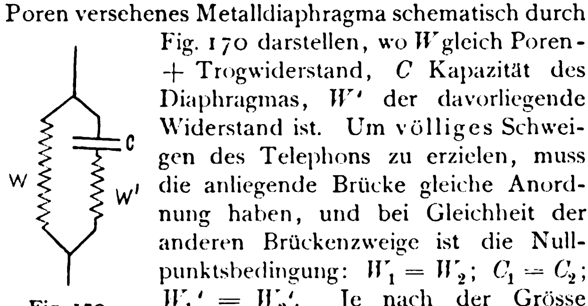


Fig. 170.

Fig. 170 darstellen, wo W gleich Poren- + Trogwiderstand, C Kapazität des Diaphragmas, W' der davorliegende Widerstand ist. Um völliges Schweigen des Telephons zu erzielen, muss die anliegende Brücke gleiche Anordnung haben, und bei Gleichheit der anderen Brückenzweige ist die Nullpunktsbedingung: $W_1 = W_2$; $C_1 = C_2$; $W_1' = W_2'$. Je nach der Grösse von W_2, C_2 und W_2' kann man schliessen, in wie weit Porenleitung stattfindet oder nicht. Es fand sich, dass bei Anwendung von Blattgold W_2 mässig gross und C_2 klein, W_2' unmessbar war, d. h. der Strom fliesst fast ausschliesslich durch die Poren im Sinne von Luggin und Ochs, während bei Blattplatin W_2 unmessbar gross, C_2 recht gross war, was auf Abwesenheit von Poren schliessen lässt. Es erscheint also Depolarisation durch die Pt-Membran im Sinne der Arons'schen Versuche nicht ausgeschlossen. H. D.



ORGANISCHE KÖRPER.

Über die Synthese organischer Substanzen durch dunkle elektrische Entladung. A. de Hemptinne, Bull. Acad. roy. Belg. [3] **34**, 269 bis 277; Centralblatt 1897, II, 1044. Verf. macht auf die Wirkung der Form des zur Synthese benutzten Berthelot'schen Apparates aufmerksam, und kommt zum Resultat, dass Apparate mit geringerer Wandentfernung (2—3 mm) wie Losanitsch und Jovitschitsch (diese Zeitschr. III, 432 ref.) sie benutzten, im allgemeinen günstigere Resultate liefern als solche mit 7 mm Wandentfernung. Daraus erklärt Verf. auch die Abweichungen der Resultate verschiedener Forscher. Bei der Einwirkung auf Kohlenoxyd und Wasserdampf erhielt z. B. Mayenne und auch Verf. mit dem weiteren Apparat grösstenteils Kohlensäure und etwas Ameisensäure, während gemäss der Beobachtungen von L. und J. im engeren Apparat meist Ameisensäure entsteht. Nebenbei bilden sich noch Aldehyd und seine Polymeren, vermutlich unter dem Einfluss des durch Zersetzung des Dampfes entstandenen Wasserstoffs auf das Kohlenoxyd. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben im gleichen Volum gemischt Formaldehyd und Polymere nach der Formel $CO + H_2 = CH_2O$ (L. u. J. und Verf. in beiden Apparaten), während Thenard, Brodie und Berthelot Kohlensäure, Acetylen, Ameisensäure und eine feste Verbindung $(C_4H_4O_3)_{11}$ fanden. Kohlenoxyd und Methan ergaben, am besten in dem engeren Apparat, aldehydartige Substanzen. Kohlenoxyd und Äthan lieferten mit Anwendung einer Kältemischung Aceton $(CO + C_2H_6 = C_3H_6O)$ und Aldehyd. Äthylalkohol und Sauerstoff lieferten Essigsäure, die sich in dem unteren, gekühlten Teil des Apparats in festem Zustande ansammelte, und sich so der Wiederzersetzung entzog. Überhaupt macht Verf. auf die Nützlichkeit einer Kühlung bei manchen Synthesen aufmerksam. H. D.



ELEKTRODEN UND DIAPHRAGMEN.

G. und G. W. Bell ordnen in **Apparaten zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen** die **Anoden** unter den aus Quecksilber bestehenden Kathoden an. Zu diesem Zwecke geben sie den Anoden dach-, kasten-, rinnen- oder glockenförmige Gestalt mit nach unten gekehrten Hohlräumen. Die nach oben gekehrten konvexen Flächen dieser Elektroden sind mit einem Isoliermateriale überzogen. Das als Kathode dienende Quecksilber ruht auf einem Diaphragma, welches das Dach des Anodenraumes bildet.

Der Anodenraum enthält die Salzlösung; der Kathodenraum auf das Quecksilber geschichtetes Wasser. Das Chlor wird unter den konkaven Elektrodendächern weg für sich, oder mit der lebhaft zirkulierenden Salzlösung abgeführt.



Unter den Dächern können auch noch Ergänzungselektroden zur Vergrösserung der Fläche angeordnet werden; auch ist eine Form beschrieben, bei welcher die Anoden als Platten oder Stäbe unter einem Dache aus dielektrischem Materiale angebracht sind. Die Patentschrift enthält zahlreiche Abbildungen verschiedener Ausführungsarten der Anodensysteme. B.

Quecksilberhäute bildeten sich bei von Appleyard angestellten Versuchen, wenn Gelatineplatten, feuchtes Leder und ähnliche permeable Stoffe als Scheidewände zwischen zwei Quecksilberkörpern standen, die in den Stromkreis eingeschaltet waren, auf der Seite des Körpers, welcher mit dem positiven Pole der Batterie verbunden war. Die Quecksilberhaut blieb auf dem Diaphragma auch nach dem Herausnehmen aus dem Quecksilber haften.

Der Autor glaubt, dass sich diese Erscheinung praktisch verwerten lasse, wo es darauf ankäme grosse Flächen mit Quecksilber zu überziehen, wie bei der Goldextraktion, und bei der Herstellung von Elektroden für galvanische Elemente (vielleicht auch zur Herstellung von Diaphragmen für die Elektrolyse von Alkalisalzlösungen? — Red.). Proc. of the phys. Soc. London, Bd. 15, S. 119. B.



AKKUMULATOREN.

Lloyd ordnet die einzelnen Zellen einer **Sammler-Batterie als vertikale Säule** an, wobei die Elektroden horizontal zu liegen kommen (Engl. Pat. Nr. 2789 von 1897). Die einzelnen Zellen sind ganz gleichförmig, lassen sich leicht zusammenstellen und auswechseln. Jede Zelle bekommt ihre richtige Menge Säure, die Elektroden sind stets von Flüssigkeit bedeckt. Der Elektrolyt wird oben aufgegossen, füllt die einzelnen Zellen; der überschüssige läuft von selbst ab. Die entwickelten Gase können leicht entweichen. Die beigegebenen Figuren erläutern die Einrichtung und den Aufbau der Zellen. Fig. 171 zeigt einen Querschnitt durch eine Reihe aufeinander gesetzter Zellen. Fig. 172 giebt eine perspektivische Ansicht einer Einzelzelle, Fig. 173 und 174 einen Querschnitt durch letztere in den Linien *3—3* und *4—4*. Fig. 175 ist ein Schnitt durch *5—5*. Fig. 176 zeigt eine ähnliche Zelle wie Fig. 172, aber in vereinfachter Form. Die Zellen sind aus nicht leitendem Material (Hartgummi, Glas) hergestellt und haben quadratische oder rechteckige Form; in der Mitte des Bodens läuft eine Rinne, welche etwas Quecksilber enthält, um die direkt darauf liegende Elektrode x in Kontakt zu bringen. In den Ecken der Zelle sind Eckstücke *b* vorhanden, auf denen die andere Elektrode x^1 aufliegt. An den beiden Enden der Quecksilberrinne sind Abteilungen, deren Konstruktion aus den Figuren ersichtlich ist, angeordnet, welche zum Teil am Boden offen sind, um die Verbindungen der Elektroden hindurchzulassen; durch dieselben erfolgt das Überlaufen der Säure, und umgekehrt

Fig. 171.

Fig. 175.

Fig. 176.

Fig. 172.

Fig. 173.

Fig. 174.

das Aufsteigen der Gase. Auf der Spitze einer solchen Zellenserie befindet sich eine trichterartige Deckelplatte mit Öffnungen für den Einguss der

Säure und den Austritt der Gase. Die unterste Zelle ist etwas abweichend konstruiert; sie enthält das Abflussrohr p für die Säure und die Öffnung für das eine Polende. Beliebig viele Zellen können übereinander gesetzt werden, sie nehmen nur so viel Raum weg wie eine einzige Zelle. Nnn.

Entwisle will **Sammler-Batterieen** in der Weise verbessern, dass er ihnen eine leichtere Konstruktion verschafft, welche grössere Kapazität

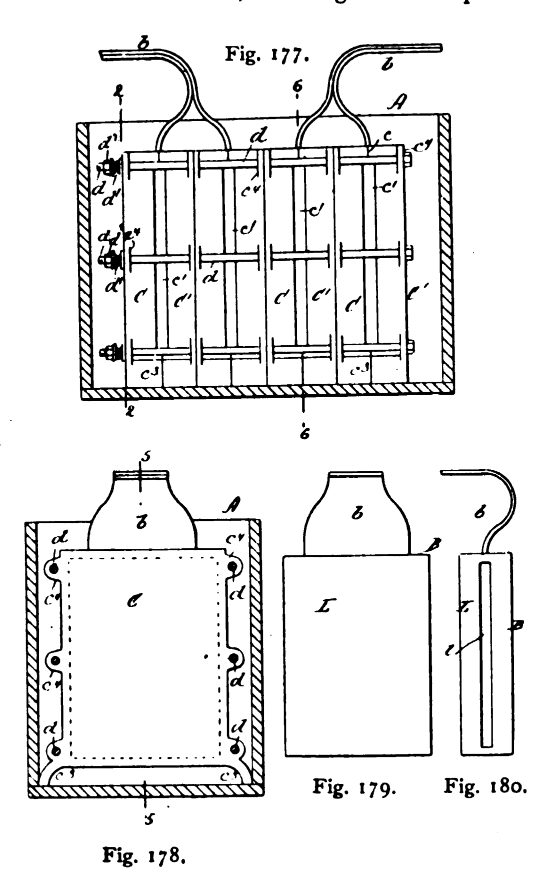
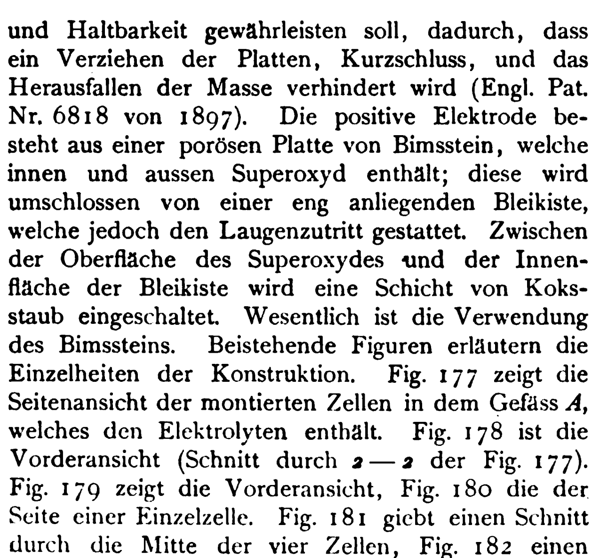


Fig. 177. Fig. 178. Fig. 179. Fig. 180.



und Haltbarkeit gewährleisten soll, dadurch, dass ein Verziehen der Platten, Kurzschluss, und das Herausfallen der Masse verhindert wird (Engl. Pat. Nr. 6818 von 1897). Die positive Elektrode besteht aus einer porösen Platte von Bimsstein, welche innen und aussen Superoxyd enthält; diese wird umschlossen von einer eng anliegenden Bleikiste, welche jedoch den Laugenzutritt gestattet. Zwischen der Oberfläche des Superoxydes und der Innenfläche der Bleikiste wird eine Schicht von Koksstaub eingeschaltet. Wesentlich ist die Verwendung des Bimssteins. Beistehende Figuren erläutern die Einzelheiten der Konstruktion. Fig. 177 zeigt die Seitenansicht der montierten Zellen in dem Gefäss A, welches den Elektrolyten enthält. Fig. 178 ist die Vorderansicht (Schnitt durch $2-2$ der Fig. 177). Fig. 179 zeigt die Vorderansicht, Fig. 180 die der Seite einer Einzelzelle. Fig. 181 giebt einen Schnitt durch die Mitte der vier Zellen, Fig. 182 einen solchen durch $6-6$ der Fig. 177. Fig. 183 u. 184 sind Schnitte durch die poröse Platte. Fig. 185 stellt die Hälfte eines Rahmens dar. Jede Einzelzelle B ist von zwei Rahmenhälften aus nicht leitendem Material eingeschlossen, welche durch d verschraubt werden, die Säure erhält durch Schlitze und Löcher $C^1\,C^2$ Zutritt. Jede Einzelzelle hat eine Bleiumhüllung L_1 mit Schlitzen, Löchern l und l^2, welche mit denen des Rahmen c^1 und c^2 korrespondieren. Die poröse Bimssteinplatte P hat

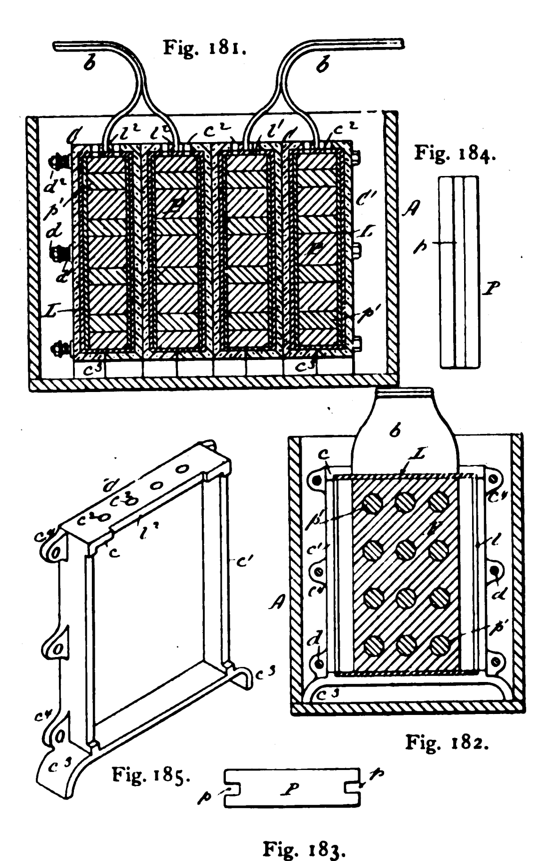


Fig. 181. Fig. 182. Fig. 183. Fig. 184. Fig. 185.

aussen Riefen p und transversale Durchbohrungen p^1, welche mit Superoxydmasse ausgefüllt werden. Über der Superoxydschicht lagert noch die Kohlenstaubschicht. Die Bleihülle ist aus zwei Hälften hergestellt. Auf dieser werden die Leitungsdrähte angelötet. Über die Stromzu- und -ableitung der Superoxydplatte schweigt die Patentschrift! Nnn.

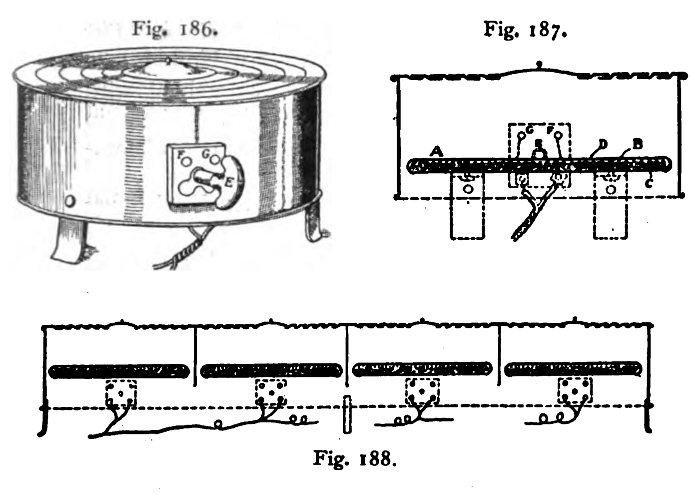


ELEKTROTHERMISCHE APPARATE.

Gohon's **elektrischer Ofen** für Laboratoriumszwecke soll das Wasserbad ersetzen und ist auch der Form nach den Wasserbädern ähnlich, wie aus den beistehenden Figuren ersichtlich. Der Heizkörper besteht aus den in eine Silikatisolation auf die Asbestplatte C gelegten Drähten B, welche von dem Schaltbrette E aus verschieden geschaltet wer-



den, und so Temperaturen von 90, 110 und 125° geben können. Sie sind durch eine leicht ersetzbare, auch zur Wärmeverteilung dienende Kupfer-


Fig. 186. Fig. 187. Fig. 188.

platte *D* geschützt. (Journ. of the Am. Chem. Soc. 1897, Bd. 19, S. 790.) B.



ELEKTROMAGNETISCHE AUFBEREITUNG.

Eine neue grosse **Aufbereitungsanlage für den apatithaltigen Magnetit** von Gellivare ist im Herbste v. J. nach Berichten von Beckert (Stahl und Eisen, 1897, Nr. 21) auf der Insel Svartön, dem grossen Erzverladeplatze vor dem Hafen Lulea, Schweden, in Betrieb gesetzt worden.

Man scheidet in Gellivare die Erze mit der Hand in sieben Sorten: *A* enthält 0,03 bis 0,05 % *P*; *B* 0,05 bis 0,1 % *P*; C_1 0,1 bis 0,5 % *P*; C_2 0,5 bis 0,8 % *P*; *D* 1 bis 1,35 % *P*; *E* 1,5 bis 3 % *P*; *F* ist reiner Apatit.

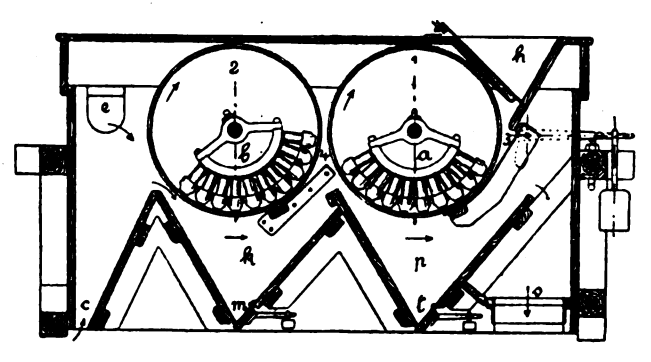
Während der Gewinnung, Aufbereitung und beim Transporte zerfallen nun diese Erze zum Teil zu feinem Mulm, welcher von der Ausfuhr ausgeschlossen ist.

Durch ein Verfahren von Wiborgh nun, welcher erkannte, dass man das dreibasische Calciumphosphat des Apatites schon bei niedriger Temperatur (700°) durch Rösten mit Soda in ein dem vierbasischen Calciumphosphat der Thomasschlacke für Düngezwecke gleichwertiges Doppelphosphat ($Ca_3Na_2P_2O_9$) überführen könne (das $Ca_4P_2O_9$ bildet sich nämlich erst bei 1700°), wurde es möglich bei der elektromagnetischen Aufbereitung nicht nur den Magnetit, sondern auch den bisher wertlosen Apatit nutzbar zu machen und damit den Erfolg dieser Aufbereitung sicherer zu stellen. Man arbeitet nun wie folgt:

1. Magnetische Trennung von Erz und Apatit.
2. Reinigung des Apatites durch mechanische Aufbereitung.
3. Verarbeitung des Apatites auf vierbasisches Phosphat.

Das am Fusse eines Berges von einer Eisenbahn in Sammeltaschen entladene Erz wird durch einen Aufzug in Kippwagen nahezu bis auf den Gipfel des Hügels gezogen, wo es in Steinbrechern aufgebrochen wird. Nun mit dem Erzmulm vereinigt wird es in Flammöfen (Rostfläche 1,4 qm) mit schräg gelagerten (Neigung 1 : 10) cylindrischen Herden von 1,4 m Durchmesser und 10 m Länge getrocknet, auf Walzwerken auf 1 mm Korngrösse zerkleinert und dann magnetisch geschieden.

Aus der grossen Zahl magnetischer Erzscheider hat man die unter dem Namen „Monarch" eingeführte Bauart von Ball und Norton*) gewählt. Die in untenstehender Fig. 189 abgebildete Maschine enthält zwei Scheider, deren Magnetbündel *a* und *b* feststehen, während die hölzernen Trommeln 1 und 2 sich rasch in der Pfeilrichtung drehen. Durch Trichter *h* wird das Scheidegut aufgegeben, gleitet auf der Leitfläche 3 der Trommeloberfläche zu und wird in seinem magnetischen Teile so lange an dieser festgehalten, bis es die unter dem Einflusse der Magnete stehende Strecke (1/8 des Umfanges) zurückgelegt hat; der nicht magnetische Teil (Apatit, Bergart) fällt in den Trichter *p* und verlässt den-


Fig. 189.

selben selbstthätig, sobald die Menge gross genug ist, um die Klappe *t* zu öffnen. Der Magnetit verlässt die Trommel 1 unter der Wirkung der Centrifugalkraft dort, wo die Magnetwirkung des Bündels *a* aufhört, gelangt auf die Leitfläche 4 bezw. in das magnetische Feld der Trommel 2 und wird von dieser in den Trichter *c* geschleudert. Die magnetische Kraft der Gruppe *b* ist erheblich schwächer als die von *a*, sodass hier nur der reine Magnetit festgehalten wird, nicht aber der mit Gangart oder Apatit noch verwachsene, welcher vielmehr in den Trichter *k* fällt und bei *m* austritt. Die Menge dieses Zwischenprodukts wird nur gering sein, da die Gangart überhaupt höchstens 5 % vom Erze ausmacht, und die beiden Mineralien Magnetit und Apatit sich gut voneinander lösen. Man beabsichtigt deshalb auch, das Mittelgut vorläufig beiseite zu stürzen, um es vielleicht später auf nassem Wege weiter aufzubereiten. Die Abscheidung des nicht-

*) D. R. P. Nr. 57684.

magnetischen Teils wird durch eine eigentümliche Anordnung der Magnete wesentlich befördert; diese kehren nämlich der Trommel abwechselnd den Nord- und den Südpol zu. Das angezogene Erz wird selbst polarmagnetisch und stellt sich beim ersten Magneten mit der Längsachse auf die Oberfläche der Trommel, jedoch büschelförmig, da die äusseren Enden sich abstossen. Gelangen die Erzkörner beim Fortbewegen der Trommel zwischen zwei Pole, so legen sie sich flach, um sich sodann gegenüber den folgenden Pole wieder aufzurichten, aber infolge des Polwechsels umgekehrt wie beim ersten Pol. Hiernach wälzen sich die Erzteile beim Vorbeigehen an den Magneten so oft um ihre Längsachse, als Pole vorhanden sind, sodass jedem nichtmagnetischen Korne Gelegenheit geboten ist, zwischen den Erzkörnchen bezw. aus den Erzbüscheln herauszufallen, was noch durch die Centrifugalwirkung der Trommel und einen bei *e* ein-, bei *s* austretenden Windstrom begünstigt wird. Während das bei *c* ausgetragene reine Erz zum Verkaufe gelangt, wird der Apatit noch weiteren Trennungsarbeiten unterworfen. Voraussetzung ist dabei, dass die zu verarbeitenden Erze keine, oder doch nur sehr geringe Mengen nichtmagnetischer Eisenverbindungen enthalten. Das trifft nicht auf alle Gellivaraerze zu; denn bekanntlich führen einzelne der Gruben neben Schwarzerz (Magnetit) auch beträchtliche Mengen Blauerz (Eisenglanz), und vielfach sind beide innig verwachsen. Solches Erz liefert ein Gemenge von Apatit und Eisenglanz, das man zur Zeit nicht verwerten zu können glaubt und einstweilen aufspeichern will. Es dürfte jedoch nach den neuesten Fortschritten auf dem Gebiete der magnetischen Aufbereitung die Trennung auch dieser beiden Mineralien ohne Schwierigkeit gelingen; wer einmal die erstaunlichen Leistungen des Wetherillscheiders zu sehen Gelegenheit gehabt hat, in dessen magnetischem Felde alle oxydischen Eisenverbindungen, sei es Eisenglanz, Roth- oder Brauneisenstein, ungerösteter Spatheisenstein oder ein Silicat mit nur sehr geringem Eisengehalt, wie z. B. Granat, angezogen werden, wird überzeugt sein, dass es lediglich vom Wollen abhängt, ob diese Zwischenprodukte weiter getrennt werden oder nicht.

Der noch unreine Apatit gelangt zur nassen Aufbereitung. Er wird zu einer Trübe aufgeschlemmt, die in Spitzkästen Griesse absondert, deren Trennung auf Feinkornsetzmaschinen erfolgt, während die aus grossen Spitzlutten austretenden Trüben auf Rund- und Stossherden verarbeitet werden.*) Der reine Apatit wird jetzt abermals getrocknet in einem Cylinder, welcher sich nur der Grösse nach von dem Erztrockner unterscheidet; er ist 5 m lang und hat 0,9 m Durchmesser. Hierauf folgt eine sorgfältige Mahlung in einer von der Cementindustrie häufiger angewendeten Vorrichtung, der Rohrmühle von Smith & Co. in Kopenhagen. Es ist das eine Kugelmühle, deren Länge den Durchmesser mehrmals übersteigt, die also Rohrform besitzt, während die Kugelmühlen sonst in der Regel Trommelgestalt haben. Die Ausfütterung des Rohrs besteht aus Porzellansteinen, die Kugeln aus Flintsteinen. Der äusserst fein gemahlene Apatit (70 Hundertteile müssen durch ein 4900-Maschensieb gehen) wird nun in einer Trommelmühle von Gebr. Burberg in Mettmann mit Soda gemischt und dann in Flammöfen, deren fünf erbaut wurden, gebrannt.

Diese Öfen sind von ganz derselben Einrichtung wie die in Falun zum chlorierenden Rösten der Kupfererze angewendeten; sie haben bei 6,25 m Länge, 3,15 m Breite und 2,4 m Höhe zwei übereinanderliegende Herde, deren Sohlen sich 0,6 und 1,5 m über Flur befinden. In der Mitte liegen unter dem unteren Herde vier Roste von je 0,6 × 1,2 m Fläche, die zu je zwei von den beiden Langseiten des Ofens her bedient werden. Die Feuergase ziehen von der Mitte nach den beiden Enden, steigen aufwärts, gehen über den unteren Herd nach der Mitte, gelangen durch Öffnungen über den oberen Herd und ziehen über diesen wieder nach den Seiten zu den Füchsen. Das Apatit-Soda-Gemisch wird erst auf dem oberen, dann auf dem unteren Herde bis auf helle Rotglut erhitzt, in der die Masse ein wenig frittet. Nach dem Ziehen braucht das Phosphat nur noch fein gemahlen zu werden, um in den Handel gelangen zu können.

Zweifellos ist das Erzeugnis von hohem Wert, nicht nur der Konzentration der Phosphorsäure wegen, sondern auch wegen der Leichtlöslichkeit, die sicher merklich grösser sein wird, als die der Thomasschlacke.

Mancher Leser wird nun fragen, was aus den riesigen Mengen feinkörnigen Erzes werden soll, da dessen Verhüttung, besonders auch wegen des hohen spezifischen Gewichtes, Schwierigkeiten bieten dürfte. Darauf kann erwidert werden, dass, da nach zuverlässigen Mitteilungen in Domnarfvet der Möller 50% Magnetitmulm enthalten darf, ohne Betriebsstörungen hervorzurufen, man erwarten kann, das aufbereitete phosphorarme und sehr reiche Erz werde einerseits besonders in Kokshochöfen recht gut mit zu verschmelzen sein, und dass andererseits die Frage der Herstellung von Erzbriketts ihrer Lösung näher gerückt zu sein scheint. B.



METALLOIDE.

Ozonapparat von Verley (Engl. P. Nr. 17228 von 1896). Fig. 190: *a* polierte Kupferplatte; *b* Glasplatte, auf der von *a* abgekehrten Seite versilbert, und oben auf dem Rahmen des Tisches *c* ruhend; *a* liegt auf einem in den Tischrahmen passenden durch Schraubenfüsse *e f* beliebig zu hebenden und zu senkenden zweiten Rahmen *d*; *g h* Verbindungen für eine mit 5000 bis 12000 V. arbeitende Gleich-

*) Sämtliche Aufbereitungsmaschinen hat die Sala Maskinfabriks Aktie-Bolaget geliefert.

stromquelle; *i* Bleirohr zum Abführen des Ozones; c^2 Vertiefung in *c* zum Berieseln der Platte mit Kühlwasser; c^3 Wasserabfluss. Wir begnügen uns

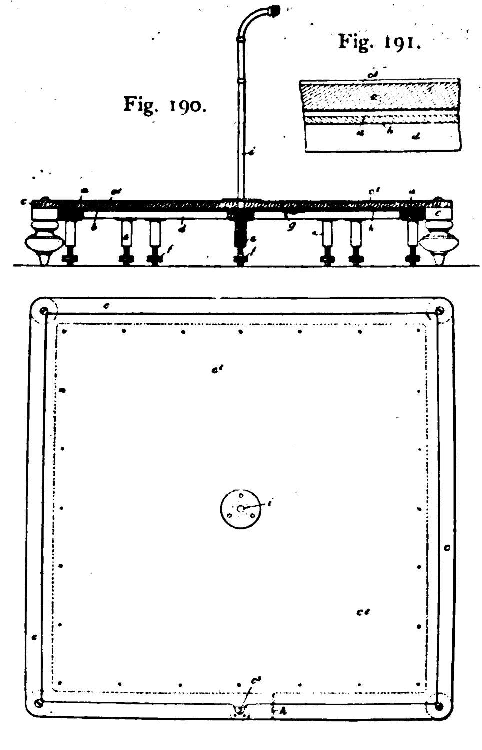


Fig. 192.



mit der Wiedergabe dieser einen Ausführungsform. Die Patentschrift enthält noch weiter ausgebildete Konstruktionen desselben Prinzipes. B.

METALLE.

Ein **Elektrolysierapparat,** welcher sich besonders durch eigenartig geformte Kathoden auszeichnet, hat die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen in England patentiert erhalten (Nr. 21027 von 1896). Nach der Patentschrift soll die Ansammlung von Metallen, besonders von Natrium an den Kathoden mit Schwierigkeiten verbunden sein, wenn diese Elektroden sehr tief in die Schmelze eintauchen. Durch gleichzeitig entwickelte Gase (bei Verwendung von geschmolzenem Ätznatron z. B.) treiben die kleinen Metallkugeln von der Kathodenfläche ab, werden teilweise von dem Elektrolyten absorbiert und eingehüllt und vereinigen sich nur schwierig. Durch Verwendung von Elektroden mit runden oder oder konischen Köpfen, die man nur wenig in den Elektrolyten eintauchen lässt, will man diese Unannehmlichkeiten beseitigen.

Die Abbildungen erklären sich fast von selbst: *a* eisernes Schmelzgefäss; *b* Kathoden, ebenfalls aus Metall und in den Fig. 193, 194, 195, 196 in verschiedenen Formen dargestellt; *c* Anoden mit Schutzhülle *d* zum Ableiten des Sauerstoffes; *e* Asbestisolierschicht zwischen *c* und *d*; *f* und f^1 Elektrodenhalter.

Das Metall soll von den Kathoden, die leicht abgenommen werden können, mit Löffeln abgenommen werden. Man bringt es dann in Sammel- und Saigergefässe, wie sie in Fig. 193 dargestellt sind. Diese stellt man, um sie während des Absaigerns des Metalles von der anhaftenden Schmelze warm zu halten, in die Elektrolysiergefässe ein. Das specifisch leichte Metall sammelt sich oben in dem mit Halter *m* versehenen Gefässe *i*. Durch Heben des Dornes *k* lässt man die Schmelze abfliessen, verschliesst dann die Öffnung *l* mittels *k*, um endlich das Metall in seine Formen zu giessen. B.

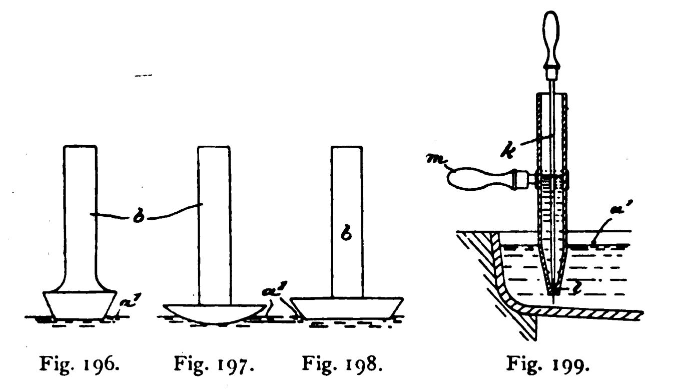


Fig. 196. Fig. 197. Fig. 198. Fig. 199.

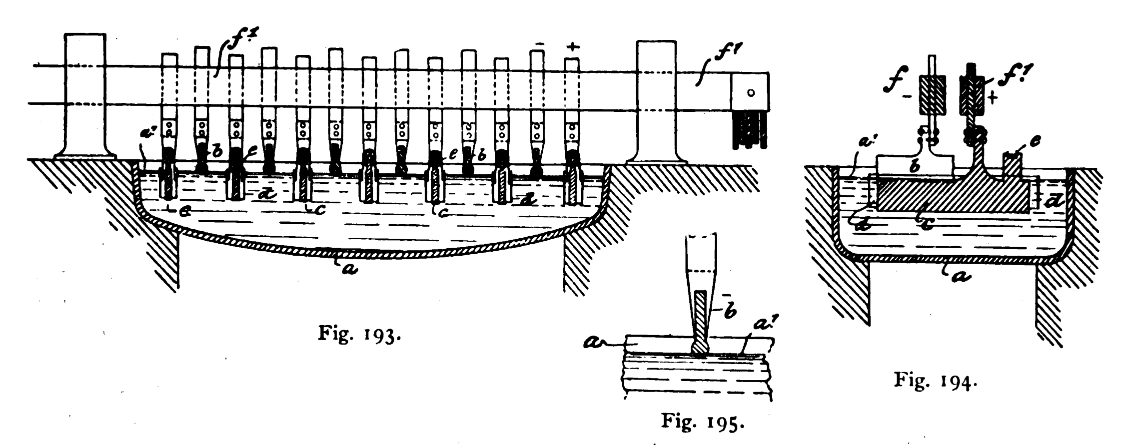


Fig. 193. Fig. 195. Fig. 194.

GALVANOPLASTIK UND GALVANOSTEGIE.

Einen **Apparat zur Herstellung von Röhren** sehr geringer Durchmesser hat Elmore patentiert erhalten. (Engl. Pat. Nr. 7222 von 1896.) Ein Fällbottich *A* von U-förmigem Querschnitt ist durch Scheidewände *B* in eine Anzahl von Abteilungen geteilt, durch welche der Kern *D* hindurchgeführt ist. In einzelnen Abteilungen erhält letztere durch die Federn *C* elektrischen Kontakt und wird durch Poliersteine *b* bearbeitet, während sich die aus Metallblechen bestehenden Anoden *F'* in anderen Abteilungen befinden.

Der Bottich ist länger wie ein einzelner Rohrkern, welcher an beiden Enden zwischen zwei Stäbe *G* aus nicht leitendem Materiale, z. B. hartem Holze, eingespannt ist. Letztere werden durch Stopfbüchsen *H* durch die Endwände des Fällgefässes eingeführt.

Der Elektrolyt wird in grossen Mengen an einem Ende in den Apparat eingeführt, um am anderen Ende wieder abzufliessen. Damit dies unter Druck geschehen kann, ist der ganze Bottich mit einem gut schliessenden Deckel *K* bedeckt.

Die Kerne werden während des Betriebes gedreht und hin und her geschoben. B.

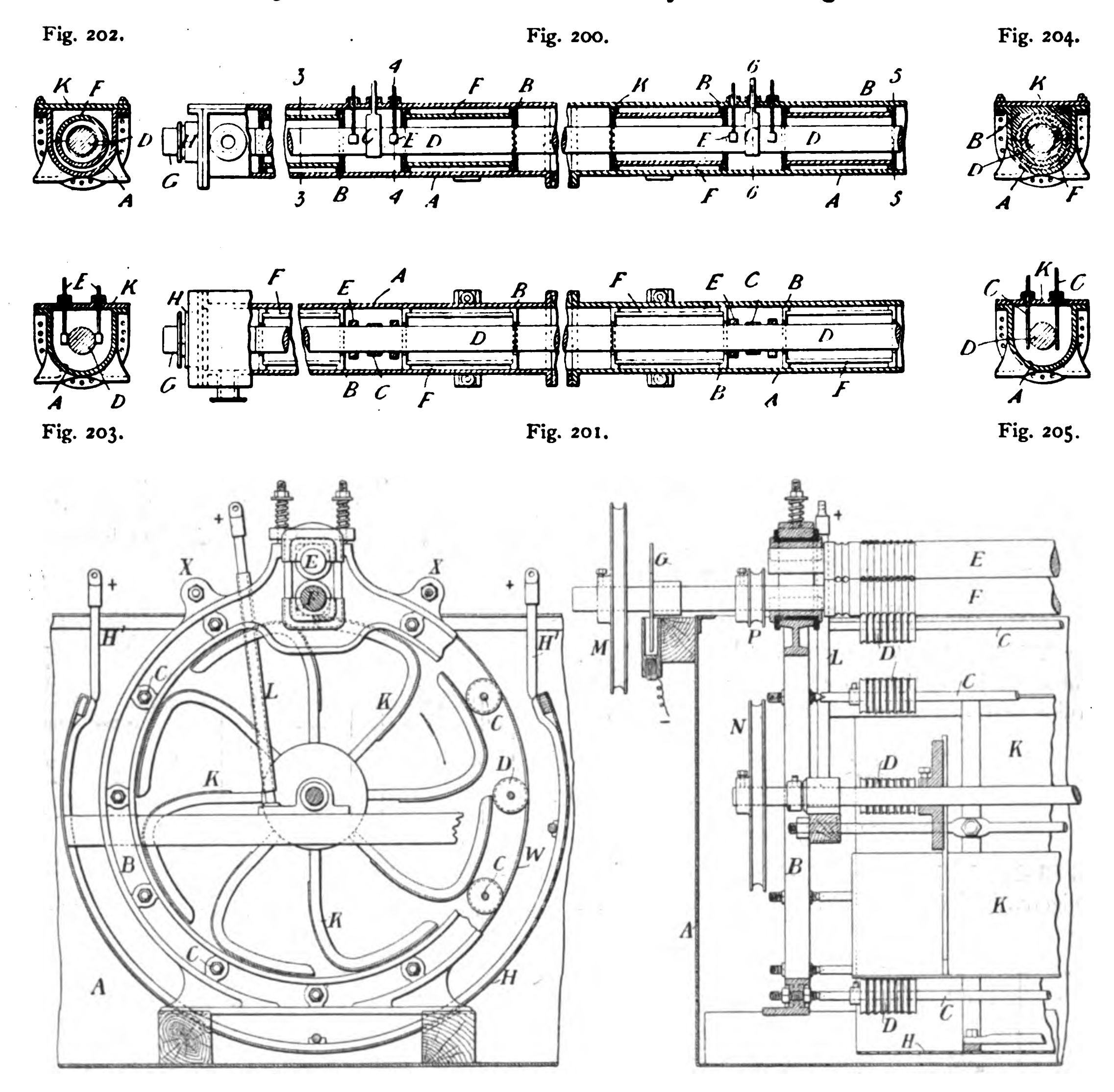


Fig. 202. Fig. 200. Fig. 204.

Fig. 203. Fig. 201. Fig. 205.

Fig. 206. Fig. 207.

Verfahren und Apparat, um Draht auf elektrolytischem Wege zu überziehen. Rawson, (Engl. Pat. Nr. 6066 von 1896.) Das Verfahren gestattet eine grosse Menge Draht gleichzeitig zu überziehen und dem Überzuge durch längeres Verweilen im Bade bei bestimmter Stromstärke eine beliebige Stärke zu geben. Der Apparat besteht aus einem Gestell aus nicht leitendem Material in Form eines Cylinders mit Längsstäben, an welchen isoliert gerippte Rollen angebracht sind, auf denen der Draht aufgewickelt wird. Innerhalb und ausserhalb dieses von Draht gebildeten Cylinders sind Anoden angeordnet. Der Draht auf dem Gestell taucht ganz

in den Elektrolyten ein; nur ein einziger Längsstab mit den Rollen bleibt über der Flüssigkeit; dieser ist leitend und ist mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Durch entsprechende Gummirollen wird der Draht an diese Rollen angepresst, so dass er im Bade die Kathode bildet; setzt man jene Rollen in drehende Bewegung, so kreist der Draht ununterbrochen beliebig lange im Bade. Die inneren Anoden haben ebenfalls cylindrische Form, können aber ersetzt sein durch einen Metallkorb mit Stücken des niederzuschlagenden Metalles. Dadurch, dass dieselben drehbar angeordnet sind, wird gleichzeitig die Längenbewegung besorgt. Die äusseren Anoden haben dieselbe Form und sind so angeordnet, dass der Niederschlag, d. h. die Stromstärke, von beiden Seiten ungefähr der gleiche ist. Fig. 206 zeigt den Querschnitt, Fig. 207 den Längsschnitt des Apparates. Im Gefäss *A* stehen auf isoliertem Material die beiden Seitenwände *B* des Gestelles; *C* sind die Längsstäbe, welche die Porzellanrollen *D* tragen. Die Welle *E* trägt die Kautschuk-Rollen, welche den Draht auf die Rollen der leitenden Welle *F* anpressen. Letztere erhält durch die Scheibe *G*, welche in ein Quecksilbergefäss taucht, den Strom von dem negativen Pole der Stromquelle. Ausserhalb der Rollen *D* sind die durchlochten Anodenplatten *H* angeordnet, welche mit dem positiven Pol der Stromquelle in Verbindung gebracht sind. Die inneren Anoden sind konzentrisch zu den Rollen *D* auf einem Rade mit gekrümmten Schaufeln *K* in Form durchlochter Metallplatten angeordnet, welche die Stromzufuhr durch *L* erhalten. Das Schaufelrad kann ebenso aus einem durchlochten Cylinder bestehen. Das Gitterwerk *H* und *K*, welches die Anoden trägt, muss aus unangreifbarem Metalle bestehen, wozu bei der Verzinkung mit alkalischen Lösungen Eisen vorgeschlagen wird. Der Draht *W* geht zwischen den Rollen *E* und *F* hindurch, woselbst die Stromzufuhr stattfindet, und passiert sämtliche andere Rollen. Die Welle *F* erhält den Antrieb zur drehenden Bewegung durch die Riemscheibe *M*; das Centralschaufelrad mit der Scheibe *N* durch *P* auf derselben Welle wie *F*. Der Draht *W* wird öfter durch die Flüssigkeit geführt, welche durch die Schaufeln *K* in steter Bewegung gehalten wird. Um die Oberfläche des Niederschlages auf dem Drahte zu verdichten oder zu glätten, kann eine Poliervorrichtung an verschiedenen Stellen angebracht werden. Nnn.

Apparat zum Verzinken von Röhren und anderen Hohlkörpern von Cowper-Coles. (Engl. Pat. Nr. 17608 von 1896.) Auf dem Deckel A^2 eines den Elektrolyten enthaltenden Gefässes sind isoliert von einander und von dem Deckel die Cylinder *A* und die Lager *B* befestigt. In *B* laufen die unteren Röhrenhalter *C*, durch welche auch die zu verzinkenden Röhren *N* unter Vermittlung der an *B* vorgesehenen Lasche *L* als Kathoden in den Stromkreis eingeschaltet werden können. Durch die Mitte eines Isolierringes c^4 des Halters *C* ist die innere für den freien Durchgang des Elektrolyten gelochte Anode *G* geführt, über welche dann isoliert der obere Kathodenhalter *H* geschoben ist. Auf den Isolierring h^1 des letzteren drückt eine sich gegen die Stopfbüchse des Getriebes legende Feder *P*. Eine zweite Anode *K* legt sich an die Wand des

Fig. 208.

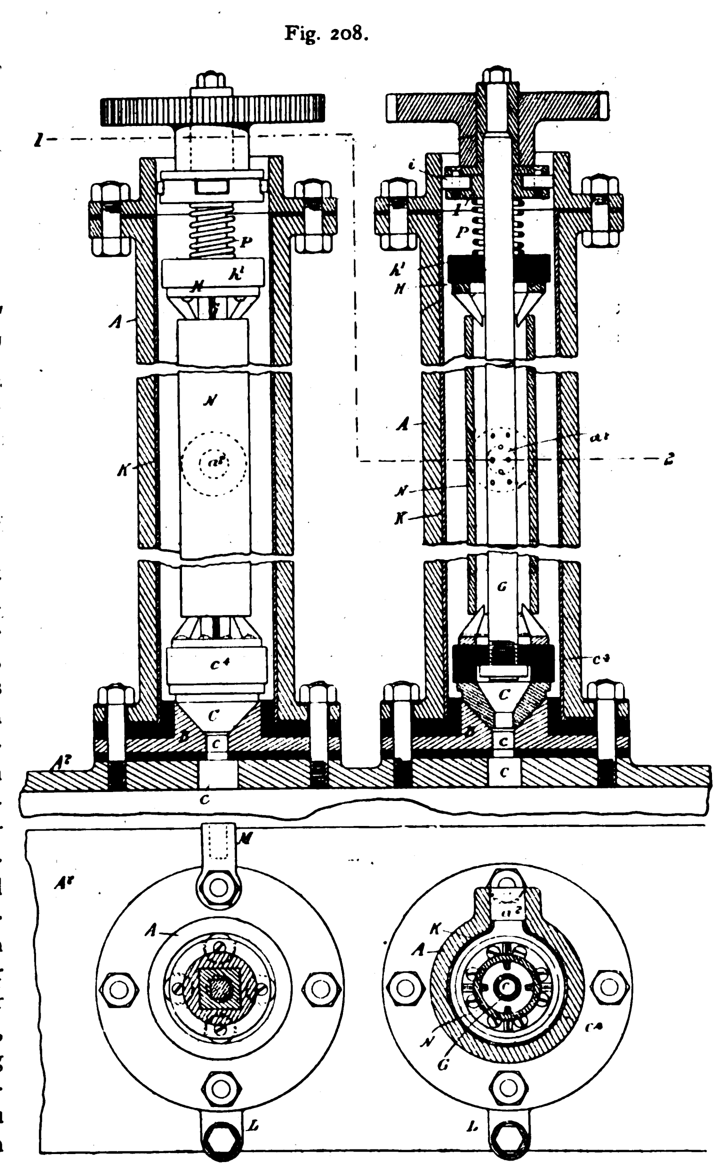


Fig. 209.

Gefässes *A* an. *K* wie *G* erhalten von *M* aus den Strom. Während sich die Kathode und die mittlere Anode in schneller Umdrehung befinden, strömt der Elektrolyt von unten durch die Öffnungen des Anodenrohres *G* in der Mitte in das Kathodenrohr *N* ein, um oben und unten überfliessend durch a^2 wieder in das Gefäss unter A^2 zurückzufliessen. B.



SPRECHSAAL.

Mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, stellen wir unter obigem Titel einige Spalten dieser Zeitschrift für die Diskussion von Tagesfragen zur Verfügung.

Bemerkungen zu galvanischen Fällungs-Elementen.

Von *Friedrich Vogel* in Charlottenburg.

Der Aufsatz von Herrn Richard Lorenz[1]) veranlasst mich, eine Beobachtung über die Fällung von Metalloxyden zu veröffentlichen, welche vor jetzt über zehn Jahren von mir gemacht wurde und immerhin eine gewisse Ergänzung zu obiger Arbeit bilden kann.

Die Veranlassung zu dieser Beobachtung und zugleich dazu, dass ich damals letztere nicht veröffentlichte, war die, dass mir damals, als ich die elektrotechnischen und elektrochemischen Übungen an der Technischen Hochschule zu Braunschweig leitete, eine sog. Erfindung durch die Interessenten zur Prüfung an sechs Apparaten überwiesen wurde. Heut dürften die damaligen Rücksichten nicht mehr in Betracht kommen.

Die wiederholt gemachte Erfindung bestand darin, dass in dem Bleiakkumulator die negative Elektrode durch Zink ersetzt werden sollte, um eine höhere E. M. K. zu erzielen. Die Zinkelektrode bestand nicht aus kompaktem Zink, sondern aus Zinkamalgam, welches am Boden cylindrischer Gefässe lagerte. Über dieser Amalgamelektrode schwebten in jedem der sechs Elemente zwei positive (PbO_2)-Elektroden. Aus der Amalgamelektrode wurde eine Leitung, selbstverständlich isoliert, durch den Elektrolyten hindurch geführt. Letzterer bestand aus H_2SO_4, bezw. $ZnSO_4$.

[1]) Z. f. Elektrochem. Bd. 4. S. 305.

Beiläufig will ich bemerken, dass der innere Widerstand der einzelnen Zellen, gemessen nach der Mance'schen Methode, im Mittel etwa 0,7 Ohm betrug.

Die sechs Zellen wurden wiederholt geladen und entladen und zeigten dabei stets qualitativ dieselben Erscheinungen. Die erste Entladung fand am 16. 7. 87 statt, zuerst mit einer Stromstärke von etwa 0,4 Amp., bei einer Oberfläche der positiven Elektrode von etwa 0,8 qdcm.

Ich finde in meinem Beobachtungsjournal die Notiz: An der — Elektrode hat sich eine gallertartige Masse von Zinkhydroxyd gebildet. Bei längerem Stehen verschwand diese Masse, während nur eine glasig aussehende Schicht nach etwa 24 Stunden geblieben war. Selbstverständlich blieben aber erhebliche Konzentrationsunterschiede bemerkbar.

Es dürfte interessant sein, dass Zinkhydroxyd auch aus einer zweifellos sauren Lösung bei Stromabgabe ausfällt. Es war in genügender Menge vorhanden, dass man es hätte von der Lösung trennen können. Bewegt wurde bei den Versuchen der Elektrolyt nicht.

Vielleicht darf man aus meiner Beobachtung auch schliessen, dass die positive Elektrode der Bleiakkumulatoren nicht irgend eine Modification von der Zusammensetzung PbO_2, sondern ein Hydrat $Pb(OH)_n$ ist.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft wird in den Tagen vom 13. bis 16. April ihre Hauptversammlung in Leipzig abhalten. Unter dem Ehrenvorsitze des königl. Kreishauptmanns Herrn von Ehrenstein und unter dem Vorsitze des Herrn Professor Dr. von Oettingen hat sich ein Ortsausschuss gebildet, der folgende vorläufige Tagesordnung entworfen hat:

Mittwoch, den 13. April:

Begrüssungsabend im Hotel de Pologne.

Donnerstag, den 14. April:

9 Uhr: Sitzung im Hörsaale des physikalisch-chemischen Instituts.

½2 Uhr: Einfaches Mittagessen im Buchhändlerhause.

3 Uhr: Besichtigungen.

7 Uhr: Vorstellung im Neuen Theater.

Freitag, den 15. April:

9 Uhr: Sitzung im Saale des Kaufmännischen Vereins; daran anschliessend: gemeinschaftliches Frühstück.

Nachmittag: Besichtigungen.

6½ Uhr: Festessen im Kaufmännischen Vereinshause.

Änderungs- und Ergänzungsvorschläge werden baldmöglichst an die Geschäftsstelle erbeten. Ebenso werden die Herren Mitglieder gebeten, Vorträge für die Sitzungen schon jetzt anzumelden.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 564. Feddersen, Dr. B. W., Leipzig, Carolinenstr. 9.
„ 565. Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Leipzig, Thalstrasse 35.
„ 566. Friedheim, Professor Dr. Karl, Bern.
„ 567. Elektrotechnischer Verein, Leipzig, zu Händen des Herrn Matthes, Plagwitz, Ziegelstrasse 19.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 623. Chemisches Institut der Universität Würzburg, Würzburg.
„ 624. Smith, W. A., Dr. phil., Leipzig, Emilienstr. 42, 2.

Adressenänderungen.

Nr. 27. Nahnsen, jetzt: Dömitz a. E.
„ 601. Lohmann, jetzt: Hagen i. W., Akkumulatorenfabrik, A.-G.
„ 599. Pauli, jetzt: P. O. Box 1961 (Firma Ad. Görz), Johannesburg, Südafrikanische Republik.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 16. 20. Februar 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN

Von *L. Glaser.*

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen).

(Fortsetzung.)

Kapitel IV.

Einfluss der Konzentration des Elektrolyten.



ach der allgemeinen Formel pag. 356 muss eine Gaskette mit konzentriertem Elektrolyten einen höheren Wert haben, als eine solche mit einem verdünnten Elektrolyten. Massgebend sind hierfür die Dampfdrucke der Lösungen.

Nach Tammann*) beträgt die Dampfdruckverminderung

für normal $NaOH = 22{,}8$ mm

„ 10 „ „ „ = 314,0 „

bei 100° Celsius, hieraus berechnet sich die Differenz zwischen zwei Gasketten mit diesen beiden Lösungen als Elektrolyten zu 0,009 Volt. Diese Differenz, die ja an und für sich schon gering ist, wird nun anfangs noch durch das langsame Einstellen der „konzentrierten Kette" verschleiert. Wenn die gewöhnliche Gaskette schon 1,08 Volt erreicht hat, ist diese erst bei 0,9 Volt angekommen, um immer weiter langsam anzusteigen.

Versuch 1. $10n\ NaOH = 1{,}087$

$n\ NaOH = 1{,}080$

*) Ostwald, Stöchiometrie, pag. 733 ff.

Die Differenz ist nicht gleich der berechneten; doch sind die Messungen so langwierig, dass ich mich damit begnügte, eine Zunahme konstatiert zu haben.

Versuch 2. 0,5 $n\ KOH$; 4 $n\ KOH$; 8 $n\ KOH$ wurden hintereinander von den Gasen durchströmt

nach 5 Stunden	1,082	1,085	1,060
„ 15 „	1,082	1,086	1,087
„ 20 „	1,082	1,085	1,088

Hierdurch ist die Erhöhung nachgewiesen.

Konzentrierte Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,6 ergab anfangs Werte von 0,2 Volt, die zwar langsam, aber stetig anstiegen, doch war ein Endzustand nicht abzusehen. Wahrscheinlich kommt hierbei die dicke Flüssigkeit nicht in innige Berührung mit den Elektroden. Dieselben benetzten sich vielleicht gar nicht.

Kapitel V.

Versuche mit andern Lösungsmitteln.

Es wurden angewendet:
Alkohol, Äther, Aceton, Milchsäure, Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Glyzerin, Schwefelkohlenstoff und andere.

Leider konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, dass zu gleicher Zeit gegen Sauerstoff und Wasserstoff, gelöst im Platinschwarz, beständig gewesen wäre. Der Vollständigkeit halber sollen die Versuche hier Platz finden. Die Gase wurden durch zwei grosse Chlorcalciumrohre getrocknet und in die Elemente eingeführt, die mit konzentrierter Schwefelsäure gegen die Luft abgeschlossen waren. Die Lösungsmittel, welche ja alle nicht vollständig wasserfrei waren, wurden nun mit KOH, das an der Luft etwas Wasser angezogen hatte, geschüttelt und eingefüllt. Festes KOH blieb als Bodenkörper zurück. Ausserdem wurden Versuche mit wasserhaltigen Salzen $K_2 CO_3 \cdot 2 H_2 O$, $C_2 O_4 H_2 \cdot 2 H_2 O$, und mit Trockenmitteln, wie $P_2 O_5$ und $Ca Cl_2$ gemacht, die aber alle ein negatives Resultat ergaben. Zur Messung wurde ein sehr empfindliches Galvanometer benutzt, da ja diese Lösungen den Strom sehr schlecht leiten. Als maximale Werte beim Durchleiten beider Gase wurden erhalten:

Milchsäure	0,776 Volt	sehr konst.
Amylalkohol	0,658 „	ganz inkonst.
Alkohol .	0,610 „	„ „
Äther . .	0,544 „	„ „
Aceton .	0,768—0,850 Volt	
Glyzerin .	0,343—0,475 „	noch ansteigend.
Schwefelkohlenstoff	0,290.	

Die anderen Lösungsmittel gaben noch niedrigere Werte.

Bei manchen Lösungen z. B. Alkohol und Aceton wurde schon beim Hereinbringen der platinierten Elektroden eine Gasentwicklung bemerkt.

Kapitel VI.

Das Wasserstoffsuperoxyd und die HO-Kette.

Bekanntlich entsteht bei der Elektrolyse einer verdünnten Schwefelsäure $H_2 O_2$ in wechselnden Mengen.*) Wie man sich die Bildung dieses Körpers zu denken hat, ob derselbe durch die Reaktion $H_2 S_2 O_8 + 2 H_2 O = 2 H_2 SO_4 + H_2 O_2$ gebildet wird oder direkt dadurch, dass zwei $\overline{OH}$-Ionen, die ihre Ladung abgegeben haben, sich zu HO-HO zusammenschliessen, das ist bis jetzt noch nicht entschieden.

Giebt man zu einem sauren Elektrolyten nur geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd, so bewirkt dies eine raschere Einstellung der Kette; es wurde sogar bisweilen beobachtet, dass der normale Wert der Kette hierdurch sich um fast 0,01 Volt erhöhte.

Bringt man aber grössere Mengen hinzu (1 ccm einer 2 % Lösung), so wird der Wert stark herabgedrückt.

Versuch: verdünnte $H_2 SO_4$
1,078 Volt.

Nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes fällt der Wert auf 0,757 Volt, steigt hierauf beim Gasdurchleiten etwas an bis zu dem Wert 0,824, um hier ziemlich konstant zu bleiben. Offenbar handelt es sich um eine sekundäre Wirkung an der Wasserstoffelektrode. —

Die Messungen dieses ersten Teils bestätigen also vollkommen den schon von Smale bewiesenen Satz, dass die Wasserbildung in der Gaskette ein reversibler Vorgang ist.

II. Teil.

Die Zersetzung des Wassers.

Für den Zersetzungspunkt von angesäuertem Wasser ist von mehreren Forschern ziemlich übereinstimmend ungefähr 1,67 Volt gefunden worden.

Zwischen diesem Werte aber und demjenigen der Gaskette besteht die sehr grosse Differenz von 0,59 Volt. Wunderbar war es doch wirklich, dass man bei 1,08 Volt keinen Zersetzungspunkt beobachtet hatte, zeigte doch die ziemlich scharfe Einstellung der Gaskette, dass ein solcher Punkt vorhanden sein musste. So schloss ich denn, dass der Punkt wahrscheinlich so wenig scharf zu Tage tritt, dass sein Vorhandensein den Forschern bis jetzt überhaupt entgangen ist. Mein erstes Ziel war also, die Vorgänge von 0 bis 1,67 Volt einmal genauer zu studieren.

Kapitel VII.

Versuchsanordnung.

Der von einer 10 Volt-Batterie gelieferte Strom wurde durch einen ungefähr 1,2 m langen Konstantandraht geschickt. Von hieraus konnte vermittelst eines guten Schleifkontaktes jede beliebige elektromotorische Kraft abgezweigt werden. Die Batterie konnte auf 2, 4, 6, 8 und 10 Volt geschaltet werden. Von der einen Klemme des ausgespannten Drahtes ging der Strom durch die Zersetzungszelle.

Das verwendete Galvanometer hatte einen Rollenwiderstand von 8000 Ω. Die Empfindlichkeit dieses Instruments wurde zu $1,14 \cdot 10^{-9}$ Amp. für 1 mm

*) Berthelot, Compt. rend. 86, 71. Richarz, (Pogg. Ann. [2] 31, 912).



Ausschlag bestimmt. Um das Galvanometer zeitweilig unempfindlich zu machen, wurde parallel zu ihm ein variabler Widerstand eingeschaltet. Durch einen in dem Galvanometerstromkreis angebrachten Kommutator konnte der Strom gewendet werden und wurde auf diese Weise die Genauigkeit der Messung erhöht. Das Galvanometer wurde zu gleicher Zeit auch noch als Voltmeter benutzt und ist dazu noch der von den früheren Messungen her bekannte Apparat zur Kompensationsmethode in Gebrauch genommen worden.

Die durch den Widerstand des Galvanometers erforderliche Korrektion der elektromotorischen Kraft ist an den folgenden Zahlen immer angebracht; dieselbe ist freilich nur sehr gering, z. B. für 20 cm Ausschlag 0,0018 Volt. In das Zersetzungsgefäss wurde die zu untersuchende Flüssigkeit eingefüllt und nun die beiden Platinelektroden eingesetzt. Alsdann wurde je nach der aufzuwendenden elektromotorischen Kraft die Arbeitsbatterie gestöpselt, und dann der Strom geschlossen. Die Stromquelle war ein Akkumulator, der eine ziemliche Stromentnahme vertragen konnte. Derselbe wurde nach jeder Messungsreihe wieder frisch aufgeladen, und war seine Klemmenspannung deswegen praktisch als konstant anzusehen. Die Entfernung zwischen den beiden Enden des Konstantandrahtes wurde nun nach der Kompensationsmethode geaicht und die Abstände von 0,05 Volt jedesmal markiert. So war es nicht immer nötig, die elektromotorische Kraft zu bestimmen, sondern sie konnte direkt abgelesen werden, was für die Vorversuche natürlich immer sehr erleichternd war.

Sodann wurde durch Schliessen des Kommutators durch Zersetzungszelle uud Galvanometer der Strom geschickt und der Ausschlag abgelesen.

Anfangs wurde nur eine orientierende Messung unternommen, der dann die exakte Bestimmung nachfolgte. Die einzelnen Messungen wurden erst dann wieder aufgenommen, wenn die beiden Platinelektroden gegen einander keine Potentialdifferenz mehr zeigten. Dieses konnte sehr leicht dadurch erreicht werden, dass man die beiden Elektroden mit einander in metallische Verbindung brachte, wodurch sich der Ausgleich in sehr kurzer Zeit vollzog.

Kapitel VIII.

Die Messungen.

Die gefundenen Werte wurden graphisch durch eine Kurve dargestellt. Die Ordinatenwerte waren die erhaltenen Ausschläge, die ja leicht auf Ampère umgerechnet werden konnten. Die Abscissenwerte waren die abgelesenen Voltzahlen.

Die Bestimmung des Zersetzungspunktes geschah nun in der Weise, dass von vier in der Nähe liegenden Punkten je zwei benachbarte durch eine gerade Linie verbunden wurden. Der Schnittpunkt der beiden Linien ist dann der gesuchte Zersetzungspunkt. Die unter demselben liegenden Werte haben immer die Tendenz rasch abzufallen und sind sehr inkonstant, während die Werte oberhalb des Zersetzungspunktes eine grössere Konstanz zeigen. — Als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure ($^1/_{10}$ normal).

Es kam mir hauptsächlich darauf an, die Werte unterhalb 1,67 Volt scharf und auch messbar zu erhalten, deswegen wählte ich an Stelle des U-Rohres mit zwei Platindrähten als Zersetzungsgefäss ein Becherglas, in das zwei sich parallel gegenüberstehende Platinelektroden eintauchten, die in der Grösse etwas von einander abwichen. Dieselben wurden vorher mit Kalilauge und konzentrierter Salpetersäure behandelt und dann mit Wasser ausgekocht. Die Elektroden waren nun ganz blank und zeigten auch in die verdünnte Schwefelsäure gebracht nur eine ganz minimale Potentialdifferenz.

Die Messung wurde bei den folgenden Versuchen sofort nach dem Stromschluss ausgeführt. Die beiden Elektroden waren nicht gleich gross. Die Anode hatte eine Abmessung von 30 × 15 mm; die Kathode 30 × 5 mm. Die Oberflächen verhielten sich also wie 3 : 1. Die Kurve hatte folgenden Verlauf.

Volt	*n*-Ausschlag	$\frac{di}{de}$
0,060	0,31	
		5
0,141	0,70	
		6
0,242	1,29	
		12
0,330	2,30	
		16
0,440	4,00	
		29
0,545	7,05	
		40
0,658	11,50	
		40
0,780	16,54	
		20
0,880	18,50	
		14
0,930	19,20	
		10
0,980	19,70	
		8
1,020	20,0	
		44
1,100	23,5	
		77
1,185	30,07	

Wir finden in der obigen Kurve ungefähr bei 0,5 Volt ein rascheres Ansteigen. Deutlich wird es

auch bei Betrachtung des Differentialquotienten $\frac{di}{de}$, der die Änderung der Stromintensität mit der Klemmspannung angiebt. Noch viel auffälliger aber ist das Ansteigen des Stromes bei den letzten Werten. Wir finden durch die graphische Darstellung, dass der Punkt, bei welchem diese rapide Erhöhung der Stromintensität beginnt, bei 1,07 bis 1,08 Volt liegt.

Das ist ja aber gerade der Wert der elektromotorischen Kraft der Gaskette, und wir gehen also nicht fehl, wenn wir annehmen, dass bei diesem Punkte eine relativ stärkere Zersetzung des Wassers beginnt. Was also Le Blanc*) bei seinen Arbeiten mit der *HO*-Kette gefunden hat, das ist hier durch direkte Messung der Zersetzungsspannung festgestellt worden. Freilich ist das Anwachsen im Gegensatz zu dem nun folgenden Wert von 1,67 Volt nur ein geringes; das ist ja aber auch der Grund, weshalb dieser Punkt den früheren Forschern überhaupt entgangen ist.

Wir haben also auch auf diesem Wege es bestätigt, dass Bildung und Zersetzung des Wassers ein reversibler Vorgang ist. Sowohl mit der Gaskette, wie auch durch die Messung der Zersetzungsspannung ist der Wert von 1,08 Volt festgestellt worden.

Die fortgesetzte Kurve der $^1/_{10}$ normalen Schwefelsäure ergab neben dem Wert 1,67 Volt noch eine Reihe anderer Erscheinungen, auf welche im Teil III näher hingewiesen werden wird. Es wurden nun eine grosse Anzahl Messungen von Säuren und Basen angestellt, die alle unzweifelhaft ergaben, dass dieser Punkt der Zersetzungspunkt des Wassers ist.

Neben dem Punkt 1,08 Volt findet man aber auch eine Erhöhung bei ca. 0,5 Volt; doch ist bei dieser Versuchsanordnung die Erscheinung so ungenau und wechselnd, dass ihr vor der Hand noch keine Erklärung gegeben werden kann. Wir werden aber im Folgenden bald sehen, woher diese Erhöhung stammt. Um die Vorgänge an der Anode und Kathode genauer zu studieren, erschien es zweckmässig, den Einfluss der einen Elektrode auf ein Minimum herabzudrücken. Bei Anwendung von zwei gleichen Platinelektroden werden ja die Polarisationsvorgänge von Anode und Kathode sich summieren und dadurch wird die Erklärung einer Kurve sehr erschwert. Herr Professor Nernst machte mich darauf aufmerksam, dass es deswegen besser sei, eine Elektrode unpolarisierbar zu machen. Man erreicht das, indem man sie im Vergleich zu der andern sehr gross wählt. Im Folgenden soll nun immer für die grosse Elektrode der Ausdruck „Arbeitselektrode", für die zu polarisierende der Ausdruck „Versuchselektrode" angewendet werden.

Der Strom wird nun einmal in der einen, dann in der andern Richtung durch den Zersetzungstrog geschickt.

*) Le Blanc loc. cit.

Kapitel IX.

Die Versuchselektrode ist Kathode.

Die Einrichtung bei den folgenden Versuchen war derart, dass ein grosses platiniertes Platinblech, das längere Zeit an der Luft gestanden und sich mit dem Sauerstoff der Luft vollständig gesättigt hatte, mit einem 3 mm langen Platindrahte zu einer Kette vereinigt wurde, nach folgender Figur 210:

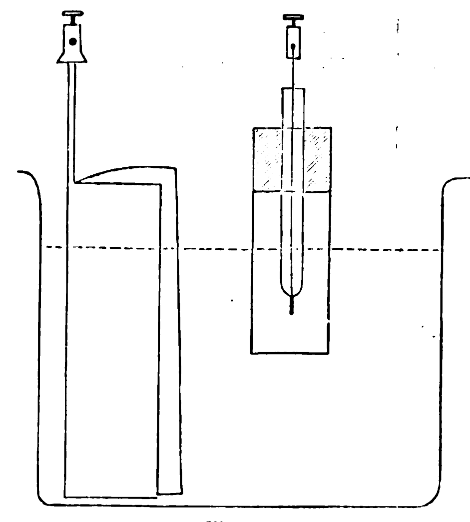


Fig. 210.

Der Platindraht war eingeschmolzen in ein Glasrohr, und nur 3 mm waren freigelassen. Bei mehrfacher Untersuchung derselben Substanz in verschieden konzentrierter Lösung war es nicht notwendig, den Platindraht auszuglühen: die Werte von zwei Reihen stimmten sehr gut überein; wurde eine andere Substanz untersucht, so wurde der Platindraht vorher mit heissem Wasser abgespült und mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, sodann jedesmal ausgeglüht und frisch eingeschmolzen. Das Glasrohr mit dem Drahte war umgeben von einer etwa 10 mm dicken Glasröhre und oben durch einen durchbohrten Korkstopfen abgeschlossen. Auf diese Weise war die Stellung des Platindrahtes genau fixiert und bei jedem Versuch die gleiche.

Die Oberfläche des platinierten Platinbleches war = 20 qcm, die Oberfläche des Platindrahtes betrug 4,7 qmm, so dass die Differenz der beiden Oberflächen eine ziemlich bedeutende war. Auch das Blech wurde vor jedem Versuch in der angegebenen Weise gereinigt und verschiedene Male frisch platiniert.

Da es wünschenswert erschien, den Einfluss der Zeitdauer des Stromdurchganges auf die Kurve kennen zu lernen, wurden die Ablesungen nach verschiedenen Zeitabschnitten gemacht.

Bei unserem Fall fand dieselbe 20 Sekunden und 60 Sekunden nach Stromschluss statt; alsdann wurde gewartet, bis die Null-Lage sich wieder eingestellt hatte, was dadurch beschleunigt wurde, dass die beiden Elektroden in metallischen Kontakt gebracht wurden, und dann weiter gemessen.

Als Elektrolyt wurde $n H_2 SO_4$ verwendet.

Volt	n_1	n_2	$\frac{di}{de}$
0,050	0,02	0,02	
0,112	0,10	0,10	1,3
0,160	0,12	0,11	2,1
0,280	0,15	0,15	0,3
0,350	0,30	0,30	2,1
0,425	0,50	0,50	2,7
0,580	0,90	0,90	2,6
0,700	1,40	1,02	1,0
0,800	1,90	1,50	4,8
0,900	1,70	2,20	7,0
1,100	6,00	4,50	11,5
1,290	14,20	10,25	30,3

Hierdurch ist nunmehr der Zersetzungspunkt deutlich hervorgetreten.

In der obigen Messungsreihe, die ganz willkürlich aus einer grösseren Anzahl herausgenommen ist, kann man den Punkt zu 1,06 Volt bestimmen. Auch hier wieder finden wir zwischen 0,580 und 0,700 Volt bei der ersten Messung die Erhöhung wieder, doch tritt dieselbe jetzt nicht mehr so scharf zu Tage. Bei der nach 60 Sekunden angestellten Messung ist sie schon ganz verschwunden. Eine analoge Bestimmung wurde mit normaler Phosphorsäure ausgeführt, die eine ähnliche Kurve lieferte. Der Zersetzungspunkt wurde hierbei zu 1.071 Volt bestimmt. Die bei 20 Sekunden und 60 Sekunden Stromdurchgang gefundenen Werte sind ja von einander verschieden, doch liefern sie analoge Kurven, der Zersetzungspunkt verschiebt sich nicht.

Bei den vorstehenden Untersuchungen war immer angenommen worden, dass die grosse mit Sauerstoff beladene Elektrode während der Dauer des Versuches eine konstante Potentialdifferenz gegenüber der Lösung habe. Um etwaige Bedenken hiergegen zu beseitigen, war es sicherer, wenn die konstante Elektrode überhaupt in den Schliessungskreis gar nicht hineinkam, sondern die Werte nur auf sie bezogen wurden.

Für meine Versuche mit Säuren konnte ich mir sehr leicht eine Arbeitselektrode verschaffen und dann meine platinierte Elektrode als Normalelektrode benutzen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir ein Bleiblech (100 × 50 mm) her, das ich auf der Oberfläche mit diagonal gegen einander verlaufenden Einschnitten versah. Diese Elektrode wurde nun in verdünnter Schwefelsäure mit einem ganz schwachen Strom formiert. Um dieselbe weiter nach innen aufzulockern, wurde der Strom von Zeit zu Zeit kommutiert und so ein gleichmässiger tiefbrauner Überzug von Bleisuperoxyd erhalten. Die Elektrode war jetzt zum Gebrauch fertig und wurde nun in einem Becherglas mit dem Platindraht zu einer Zersetzungszelle kombiniert. Der Platindraht tauchte in der Mitte der Lösung ein; auf der einen Seite desselben war nun die Arbeitselektrode, auf der anderen Seite die Normalelektrode, so dass letztere von den Stromlinien überhaupt nicht getroffen wurde. Der Gang der Messung war nun der, dass vor und nach jeder Messung die Arbeitselektrode mit der Normalelektrode verglichen wurde und wenn sich eine Differenz zeigte, aus beiden Zahlen das Mittel genommen wurde. Für den Verlauf der Kurven von 0 bis 1,2 Volt blieb die Arbeitselektrode bis auf 0,001 Volt konstant; bei höheren elektromotorischen Kräften zeigten sich kleine Schwankungen, die aber 0,006 Volt nicht überschritten.

Ich will hier eine Messungsreihe anführen, die mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure erhalten wurde. Die Ablesungen fanden dieses Mal sofort, dann $^1/_2$ Minute und endlich eine Minute nach dem Einschalten des Stromes statt.

Um die Zeiten genau zu treffen, wurde mit einer Schlaguhr gearbeitet, die jede halbe Minute anschlug.

Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_2}{de}$
0,050	0	0	0	
0,200	0,1	0	0	0
0,265	0,2	0,1	0,1	1,5
0,350	0,7	0,6	0,6	5,9
0,420	1,3	1,25	1,25	9,3



Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_2}{de}$
0,420	1,3	1,25	1,25	
0,515	1,7	1,45	1.25	2,1
0,550	1,5	1,20	1,10	—7,1
0,655	1,7	1,40	1,35	1,9
0,750	2,0	1,70	1,55	3,2
0,800	2,15	1,82	1,65	2,4
0,848	2,30	1,95	1,75	2,7
0,900	2,40	2,02	1,95	1,4
0,982	2,50	2,10	2,00	1,0
1,020	2,90	2,50	2,30	1,1
1,100	27,0	17,0	13,2	181
1,170	56,4	44,0	38,5	386
1,285	92,8	81,8	77,2	330

Der vorstehende Versuch ist mit besonderer Sorgfalt ausgeführt worden und eignet sich deshalb gut zu einer näheren Betrachtung. Hierbei fällt uns auf, dass der Strom nicht von 0 an langsam ansteigt, sondern sich unregelmässig zeigt. Etwa erst bei 0,200 Volt beginnt ein merkbarer Strom durch die Kombination zu gehen, der nun langsam ansteigt bis 0,420 Volt, sodann findet ein schwacher Abfall statt, der Differentialquotient $\frac{di_2}{de}$ ist sogar negativ geworden. Die Ströme unterhalb des Zersetzungspunktes können bekanntlich durch Konvektionsströme erklärt werden, die von den in der Flüssigkeit gelösten Gasen herrühren. Auf den oben erwähnten Abfall wurde nicht weiter eingegangen, da diese Erscheinung ausserhalb des Rahmens meiner Arbeit steht. Bei späteren Versuchen zeigte es sich auch, dass man dieses Ansteigen und Abfallen nicht mehr bekommt, wenn man nach Erreichung von 0,7 Volt wieder auf 0,1 Volt zurückgeht und die Messung von neuem beginnt. Alsdann ist der Verlauf der Kurve ein fast linearer und sie bleibt bis etwa 0,6 Volt gegen die Abscissenachse gleich geneigt; von diesem Punkt an ist allerdings deutlich ein etwas stärkeres Ansteigen zu konstatieren.

Der Wasserzersetzungspunkt tritt hier mit besonderer Schärfe auf, so dass wohl jeder Zweifel schwinden muss, dass sich an dieser Stelle ein experimentell leicht bestimmbarer, deutlicher Zersetzungspunkt befindet. Die sofort abgelesenen Werte sind oberhalb 1,08 Volt etwas zu hoch; der erste Stromstoss treibt die Galvanometernadel etwas weiter, der zweite und dritte Wert stimmen gut mit einander überein. Wir kommen hierdurch zu der Regel, dass man am besten nicht die Ablesung sofort macht, sondern einen gewissen Zeitraum wartet.

Versuche, die mit 0,001, 0,01, 0,1 und normal Schwefelsäure angestellt wurden, ergaben alle denselben Wert, so dass wir hier zu demselben Resultate wie im I. Teile kommen. Die elektromotorische Kraft zur Zersetzung des Wassers ist nahezu konstant für verschiedene Konzentrationen. Um den Wert 1,08 Volt auch hier noch genauer zu charakterisieren, wurden einige vorläufige Versuche bei verschiedenen Temperaturen gemacht; doch ist bei 60° schon ein genaues Ablesen nicht mehr möglich, weil die Nadel fortwährend in Bewegung ist. Konstatiert wurde nur eine Abnahme der Zersetzungsspannung mit zunehmender Temperatur, was ja auch nicht anders zu erwarten war. Für genauere Versuche müsste mit einem guten Thermostaten gearbeitet werden.

Die Basen.

Untersucht wurden *KOH* und *Na OH*. Es zeigt sich bald, dass es nicht möglich ist, mit der Bleielektrode als Arbeitselektrode bei Anwendung von *n-KOH* als Elektrolyten konstante Werte zu erhalten. Deswegen wurde zuerst wieder ein Versuch mit der platinierten Elektrode direkt gemacht. Die Werte wurden nach einer halben Minute abgelesen.

Volt	n	$\frac{di}{de}$
0,120	0,30	
0,200	0,85	7
0,250	1,50	13
0,300	2,00	10
0,350	3,05	21
0,402	3,90	17
0,500	5,80	20
0,600	10,0	42
0,700	13,8	38
0,800	16,5	27
0,900	18,7	22
1,000	21,2	25
1,100	23,7	25
1,200	29,0	53
1,300	34,0	50

Auch hier ist der Sprung zu erkennen, aber er ist lange nicht so deutlich. Schon unterhalb des Zersetzungspunktes zeigte sich ein grösserer Strom als bei Schwefelsäure; die Erhöhung bei 0,6 Volt ist auch hier zu bemerken und tritt hier besonders scharf zu Tage. Warum ist nun der Wasserzersetzungsknick bei den Säuren so viel ausgeprägter als bei den Basen? Wenn wir verdünnte Schwefelsäure elektrolysieren, so wird, wenn die Versuchselektrode Kathode ist, an dieser sich neu-

traler Wasserstoff abscheiden. Thatsächlich kann man auch bei Anwendung der im Früheren angegebenen Anordnung oberhalb 1,08 Volt etwa schon bei 1,11 Volt einen Strom von feinen Bläschen an der Platinspitze aufsteigen sehen. Das Zersetzungsprodukt wird also direkt sichtbar. Anders ist es aber bei der Elektrolyse der starken Basen. Hier ist noch bei 1,2 und 1,3 Volt eine Bläschenbildung nicht zu erkennen. Diese tritt bei *n*-*NaOH*-Lösung erst etwa bei 1,38 Volt auf. Die Wasserstoffentwicklung wird also viel später sichtbar wie bei der Schwefelsäure. Nun sind in der letzteren eine grosse Anzahl von *H*-Ionen vorhanden; in den Basen aber relativ nur sehr wenige. Wir kommen dadurch zu einer Fundamentalregel, die ja an sich einleuchtend ist und die sich bei allen späteren Versuchen bewährt hat.

Um den Zersetzungspunkt eines Ions scharf zu erhalten, muss dasselbe in dem zu untersuchenden Elektrolyten in relativ grosser Menge vorhanden sein.

Die weiteren Untersuchungen an den Basen zeigen nun auch wieder, dass der Zersetzungspunkt 1,08 Volt wenigstens nahezu von der Konzentration unabhängig ist.

Da man von Natriumhydroxyd ziemlich konzentrierte Lösungen sich herstellen kann, so wurde auch eine Untersuchung der Zersetzungsspannung bei einer 10fach normalen Lösung angestellt. Hierfür wurde ein Wert von 1,095 Volt gefunden; ein Beweis dafür, dass mit zunehmender Konzentration das Lösungsmittel den Zersetzungspunkt ändert, indem dieser ansteigt, was mit den früher bei der Gaskette gemachten Erfahrungen völlig übereinstimmt.

Neutralsalze: Auch hier wurde die Kurve aufgestellt, doch ist ihr Verlauf von einer allmählichen Krümmung; man könnte demnach hier von einer grossen Anzahl von Zersetzungspunkten sprechen. Untersucht wurde z. B. K_2SO_4. Hierbei wird an den beiden Polen einerseits Säure, andererseits Base gebildet; es resultiert eine variable elektromotorische Gegenkraft, die dann einen genauen Einblick in die Vorgänge im Elektrolyten nicht mehr gestattet. Säuert man das Salz aber an, oder macht man es alkalisch, so treten die gleichen Erscheinungen, wie früher, auf.

(Fortsetzung folgt.)



ÜBER GOLDSCHEIDUNG AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von Dr. *Emil Wohlwill.*

as von d'Arcet eingeführte, heute allgemein angewandte Verfahren der Goldscheidung besteht bekanntlich darin, dass man das silberhaltige oder neben Silber andere Metalle haltende Gold mit einer gewissen Menge Silber zusammen schmilzt und die so erhaltene Legierung mit konzentrierter Schwefelsäure kocht; während das Silber als Sulfat in die Lösung übergeht und aus dieser nach verschiedenen Verfahrungsweisen durch Fällung wieder gewonnen wird, enthält der Rückstand nach wiederholtem Auskochen das feine Gold, nie vollständig rein, aber meist von so hohem Feingehalt, dass es für die meisten Zwecke in gleicher Weise wie reines Gold Verwendung finden kann.

Über diese speziell als Affinierverfahren bezeichnete Scheidungsweise hat vor gerade 50 Jahren in Dinglers Journal ein Assistent beim Königl. Haupt-Münzamt zu München eine wissenschaftlich-technische Untersuchung veröffentlicht[1]), die namentlich in wissenschaftlicher Beziehung vielleicht das Hervorragendste ist, was überhaupt über die Scheidung der edlen Metalle geschrieben worden, eine Abhandlung, von der man, ohne Widerspruch zu fürchten, behaupten darf, dass sie an der Klaue den Löwen erkennen lässt; denn der damals noch unbekannte königlich bairische Assistent war kein anderer als Max Pettenkofer, und die Veröffentlichung über die Goldscheidung war seine erste.

Unter den wichtigen Ergebnissen dieser Pettenkoferschen Arbeit war wohl das wichtigste die Entdeckung, dass in allem Golde, das durch den Affinierprozess nicht zu höchster Feinheit gebracht werden kann, eine geringe Menge Platin neben dem durch Schwefelsäure nicht zu lösenden Silberrückstand vorhanden ist und als Hindernis einer vollständigen Scheidung wenigstens mitwirkt. Pettenkofer sprach mit Bestimmtheit aus, dass „alles Silber, was sich im Handel und Wandel befindet, und nicht etwa direkt aus einer Scheidung stammt, platinhaltig“ sei und dass demgemäss das bis dahin für ausser-

[1]) Dinglers Journal Bd. 104 (Jahrgang 1847) S. 118—131 und 198—204.

ordentlich selten gehaltene Metall „jederzeit in grösserer und gewinnenswerter Menge auftrete, so oft das Silber einer Prozedur unterworfen wird, bei der das Platin seiner Natur nach im Rückstande bleibt, das heisst im grossen bei der Scheidung mit Schwefelsäure und der Amalgamation." Man hatte bis dahin das Gold, wenn es nicht fein werden wollte, ohne zu wissen, was man that, mit Salpeter geschmolzen — Salpeter wirkte immer reinigend — Pettenkofer zeigte, dass der Salpeter das Platin oxydiert; er lehrte, wie aus der Salpeterschlacke, die man bis dahin nach teilweiser Extraktion des mitaufgenommenen Goldes und Silbers beiseite geworfen, erhebliche Mengen Platin zu gewinnen seien. Die Aufgabe des Goldscheiders war durch diese Untersuchungen dahin erweitert: nicht nur ein von Platin und Silber thunlichst befreites Gold zu gewinnen, sondern zugleich, den wertvollen Platingehalt des Goldes in rationeller Weise zu sammeln.

Beiden Anforderungen entspricht in für die Praxis genügender Weise das schon von Pettenkofer angedeutete Königswasser-Verfahren. Das Produkt der Schwefelsäure-Scheidung wird in Königswasser gelöst, aus der verdünnten Lösung nach dem Absetzen des Chlorsilbers das Gold durch Eisenchlorür — das gleichfalls schon Pettenkofer an Stelle des Eisensulfats empfohlen hat — gefällt und aus der abgehobenen Flüssigkeit das Platin, vermischt mit Kupfer, Palladium u. s. w. durch Eisen niedergeschlagen; aus der Lösung des gemischten Niederschlags ist dann durch bekannte Trennungsmittel der Gesamtgehalt an Platin, wie an den übrigen wertvollen Metallen in reinem Zustande zu gewinnen.

Die gleiche durch Pettenkofer erkannte Aufgabe hat schon vor 20 Jahren die Hamburger „Norddeutsche Affinerie" auf elektrolytischem Wege zu lösen gesucht. Die Produkte und Nebenprodukte ihres Scheidungsverfahrens waren im Jahre 1881 in der internationalen Elektricitäts-Ausstellung zu Paris zur Schau gestellt; auf den Wunsch des Herrn Debray, damaligen Direktors der französischen Münze, wurde zu jener Zeit ein Barren des ausgestellten Goldes der Prüfung der Pariser Münze unterworfen und als $^{1000}/_{1000}$ fein befunden. Das Verfahren, das inzwischen auf Grund vieljähriger Beobachtungen und Erfahrungen in regelmässiger Anwendung soweit ausgebildet worden ist, dass es für den Grossbetrieb in beliebiger Ausdehnung geeignet erscheint, ist nunmehr der Hamburger „Norddeutschen Affinerie" in Deutschland[1]) wie im Auslande[2]) patentiert worden.

Der Zweck der vorliegenden Mittheilungen ist nicht, auf die Einzelheiten der auch in diesen Blättern[3]) reproduzierten ausführlichen Patentbeschreibung wiederholend einzugehen, sondern vielmehr im Anschluss an das dort Gegebene hervorzuheben, was sich bei der Bearbeitung des technischen Verfahrens an eigentümlichen Wahrnehmungen ergeben hat, die, wenn ich nicht irre, in einigen Punkten Vervollständigungen für den Schatz der bekannten elektrochemischen Thatsachen bieten und eben deshalb vielleicht auch für die Theorie, wenn auch nur als Beispiele oder Belege Wert gewinnen können.

Die Veranlassung, eine Scheidung goldreicher Legierungen und die Gewinnung von reinem Gold aus mehr oder minder unreinem Material auf elektrolytischem Wege zu versuchen, war durch die Erfahrungen über die elektrische Verarbeitung des Rohkupfers und des goldhaltigen Silbers gegeben. Will man ein analoges Verfahren, also die Arbeit mit löslicher Anode auf Gold und Goldlegierungen anwenden, so bietet sich als Elektrolyt in erster Linie eine Lösung von Goldtrichlorid. Man könnte auch an Goldcyankalium denken, das bekanntlich in der Vergoldungstechnik ausschliesslich Anwendung findet, aber eine einfache Überlegung lehrt, dass für eine Goldscheidung Cyanverbindungen als Elektrolyte nicht zu gebrauchen sind, weil insbesondere das in der Goldanode enthaltene Silber und Kupfer mit dem Golde nicht allein in die Lösung übergeht, sondern auch an der Kathode ausgeschieden wird. Es ist bekannt, dass der Galvanoplastiker seinen Gold-Niederschlägen nach Belieben eine mehr gelbgrüne oder mehr rote Färbung erteilen kann, indem er dem Goldbade „Silberbad" oder „alkalisches Kupferbad" hinzufügt. Auch das Gold, das nach Siemens & Halskeschem Verfahren durch Elektrolyse goldhaltiger Cyankalium-Lösung gewonnen wird, enthält nach vollendeter Ausfällung den Gesamtgehalt der Lösung an Silber und Kupfer, und muss daher einem weiteren Scheidungsverfahren unterworfen werden.

Was nun die Anwendung einer Lösung von Goldchlorid als Elektrolyt für die Goldscheidung betrifft, so muss ich zunächst einen Irrtum berich-

[1]) D. R. P. Nr. 90 276 und 90 511.

[2]) In England, Transvaal, Neu-Süd-Wales und West-Australien auf den Namen des Verfassers dieser Mittheilungen.

[3]) Jahrgang III, S. 316 und 389.



tigen, der in dieser Beziehung von einem früheren Beamten der „Norddeutschen Affinerie" in die Öffentlichkeit gebracht und in vielen Büchern nachgedruckt ist. Es ist unmöglich, für den Zweck der elektrochemischen Goldlösung sich — wie es in jener Mitteilung heisst — einer neutralen Lösung von Goldchlorid zu bedienen. Eine solche Lösung, d. h. eine Lösung von völlig säurefreiem $Au\,Cl_3$ in Wasser, wird zwar durch den Strom zersetzt, aber das an der Anode abgeschiedene Gas entweicht, ohne auf die Goldanode zu wirken. Das Gleiche gilt von der wässrigen Lösung des Chlorwasserstoffgoldchlorids ($Au\,Cl_3\,H\,Cl$), das bekanntlich durch völliges Verdampfen der Königswasser-Lösung im Wasserbade erhalten wird. Auch diese Lösung zerfällt dem Anscheine nach unter der Einwirkung des Stroms in Chlor, das sich in gasförmigem Zustande an der Anode abscheidet, und Gold, das an der Kathode niedergeschlagen wird; ist die Lösung verdünnt oder die Stromdichte gering, so erscheint an der Stelle des Chlors als Produkt der Wechselwirkung zwischen diesem und den Bestandteilen des Wassers Sauerstoff, mehr oder minder mit Chlor gemengt; in allen Fällen aber bleibt die Goldanode ungelöst. Lösungen von neutralem Goldchlorid oder von Chlorwasserstoff-Goldchlorid können daher zwar in ähnlicher Weise wie die Cyangoldlösung unter Ausscheidung von reinem Gold durch den Strom zersetzt werden, aber nicht als Elektrolyte für eine elektrische Goldscheidung dienen, bei der von der Anode her der Lösung soviel an Gold zugeführt werden muss, als an der Kathode ausgefällt wird.

In der That steht nun das Freiwerden von gasförmigem Chlor an der Goldanode mit wohlbegründeten Erwartungen im Widerspruche; wir sind gewöhnt, alle Chlor entwickelnden Mischungen wie das Chlor selbst als Lösungsmittel für das Gold zu betrachten; wir extrahieren das befeuchtete goldhaltige Gestein mit gasförmigem Chlor; wie sollen wir verstehen, dass das elektrolytisch abgeschiedene Chlor das Gold unberührt lässt?

Doppelt überraschend ist diesem Verhalten gegenüber, was man bei der Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure zwischen Goldelektroden wahrnimmt. Bekanntlich wird zwischen Platinelektroden die Chlorwasserstoffsäure vollständig in Chlor und Wasserstoff zersetzt, die Platinanode wird vom Chlor nicht angegriffen, beide Gase lassen sich daher sowohl gemischt, wie getrennt auffangen; ersetzt man nun die Platinelektroden durch solche aus Gold, so entweicht der Wasserstoff an der Kathode, aber das Chlor verschwindet, an der Anode sieht man in der farblosen Flüssigkeit einen gelben Streifen sich zunächst nach unten hin ausbreiten; das Gold der Anode geht in Lösung; und zwar bedarf es, damit dies geschieht, nicht etwa einer starken Salzsäure; das Ausbleiben der Gasentwickelung und demgemäss eine vollständige, der Stromstärke entsprechende Lösung des Goldes an der Anode ist (bei Einhaltung der weiter unten zu erörternden Versuchsbedingungen) auch noch in einer Salzsäure zu beobachten, die im Liter etwa 0,4 gr. Chlorwasserstoff (entsprechend 1 ccm Salzsäure von spez. Gew. 1,19) enthält.

In der gleichen Weise wie ein Zusatz von Chlorwasserstoff wirkt ein solcher von Alkalichlorid. So genügen äusserst geringe Mengen von Chlornatrium, Chlorkalium oder Salmiak, um bei geringer Stromdichte die Überführung des Anodengoldes in die Lösung zu vermitteln, wo ohne solchen Zusatz ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff wirkungslos entweicht.

Ohne über das thatsächlich Wahrgenommene hinauszugehen, kann man das hier gekennzeichnete eigentümliche Verhalten des Goldes, das sich wie eine Fähigkeit zwischen Chlor und Chlor verschiedener Herkunft zu unterscheiden ausnimmt, dahin zusammenfassen, dass das Gold als Anode in Berührung mit abgeschiedenem oder sich abscheidendem Chlor nur dann in die Lösung übergeführt wird, wenn zugleich in geeignetem Verhältnis die Stoffe vorhanden sind, um Verbindungen der Form $Au\,Cl_4\,H$ zu bilden, also neben dem Chlorwasserstoff-Goldchlorid die analog zusammengesetzten $Au\,Cl_4\,K$, $Au\,Cl_4\,Na$ u. s. w.

Nun wird man aber mit gutem Recht annehmen dürfen, dass überall, wo Verbindungen dieser Art sich in Lösung befinden oder in die Lösung übergehen, das Gold ausschliesslich oder vorzugsweise in der Form des komplexen Anion $Au\,Cl_4$ vorhanden ist, während die Rolle des Kation dem Wasserstoff oder dem betreffenden Alkalimetall zukommt. Dies hat vor langer Zeit Hittorf bei der Elektrolyse des Chlorgoldkaliums nachgewiesen.[1]) Seiner Auffassung gemäss findet bei der Zersetzung dieses Salzes durch den Strom eine Ausscheidung von Gold an der Kathode nur sekundär durch das Kalium statt. Einer einfachen Übertragung dieser

[1]) Pogg. Annalen Bd. 106, S. 522 (1859).

Auffassung auf die Wasserstoffverbindung des $AuCl_4$ wird keinerlei Bedenken entgegenstehn, da in dem physikalischen und chemischen Verhalten der betreffenden Lösungen die vollkommenste Analogie besteht.

Hervorzuheben ist — was meines Wissens bisher keine Beachtung gefunden hat — das Verhalten der $AuCl_4$ haltenden Lösungen gegen eine Lösung von Silbernitrat. Bekanntlich giebt sich das Vorhandensein des komplexen Anions $PtCl_6$ in der Lösung des Chlorwasserstoff-Chlorplatins dadurch zu erkennen, dass bei Hinzufügung von Silbernitrat nicht Chlorsilber, sondern eine wohlcharakterisierte Chlorplatinsilber-Verbindung niedergeschlagen wird.[1]) Nun ist allerdings bisher die Abscheidung einer entsprechenden Chlorgoldsilber-Verbindung nicht gelungen, dass aber eine solche Verbindung vorübergehend beim Versetzen der Goldlösung mit Silbernitrat entsteht, wird durch die Folge der Veränderungen, die man in diesem Falle beobachtet, zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht.

Versetzt man eine verdünnte Goldlösung mit überschüssigem Silbernitrat, so entsteht ein dunkel gelbroter Niederschlag, der später, namentlich nach dem Absetzen braun erscheint. Derselbe enthält mit allem vorhandenen Chlor auch alles Gold, die überstehende Lösung ist stark sauer, goldfrei und silberhaltig. Der Niederschlag, der sich rasch zusammenballt, ist alsdann durch Dekantieren leicht rein zu erhalten; er erscheint homogen, zeigt aber durchaus das Verhalten eines Gemenges von viel Chlorsilber mit wenig Goldoxyd. Er wird schon in der Kälte durch Ammoniak wie durch Salzsäure vollständig zersetzt, Ammoniak löst Chlorsilber und lässt nur eine geringe Menge alles Gold enthaltender Substanz zurück, Salzsäure verwandelt in Chlorsilber und Goldchloridlösung; dem Lichte ausgesetzt wird der getrocknete Niederschlag vollständig schwarz. Eine Probe der bei 100° getrockneten Substanz enthielt in 100 Teilen 23,5 Gold und 53,5 Silber. Der Niederschlag ist demnach demjenigen ähnlich, den Schottländer beim Versetzen einer Lösung von Chlorwasserstoff-Goldchlorid mit aufgeschlämmtem Silbercarbonat erhalten hat.[1]) Nimmt man an, dass er — analog der von Schottländer gegebenen Deutung — nach der Gleichung

$$2\,AuCl_4H + 8\,AgNO_3 + 3\,H_2O$$
$$= Au_2O_3 + 8\,AgCl + 8\,HNO_3$$

entstanden ist, so würde dem eine Mischung entsprechen, die auf 23,5 Gold 51,8 Silber enthielte; ein Rückstand von weniger als $1\frac{1}{2}\%$ Chlorwasserstoff im angewandten festen Goldsalz ($AuCl_4H + 3\,H_2O$) genügte, um die Abweichung zu erklären.

Wesentlich anders erscheint die Einwirkung des Silbernitrats, wenn man dasselbe tropfenweise aus geringer Höhe in eine konzentrierte Goldlösung fallen lässt; man sieht alsdann bei jedem Tropfen einen gelben Niederschlag entstehen, der sich auf ruhiger Flüssigkeit eine kurze Zeit lang unverändert erhält, dann aber, namentlich beim Schütteln unter Bildung von weissem Chlorsilber verschwindet, und diese Erscheinung lässt sich beobachten, so lange die Goldlösung im Überschusse vorhanden ist; versucht man zu filtrieren, so findet auf dem Filter die gleiche Umsetzung statt. Dass nun dieser unbeständige Niederschlag Gold enthält, ist nicht zu bezweifeln; dass er eine Verbindung $AuCl_4Ag$ wäre, ist wenigstens als möglich anzusehen. Gewiss ist — und das genügt eigentlich zum Beweis für das Vorhandensein eines komplexen Ions und für die Abwesenheit von Chlor-Ionen in der salzsäurefreien Lösung —, dass bei der beschriebenen Reaktion das Chlorsilber nicht primär, sondern immer erst durch Umsetzung des gelben Körpers entsteht. Im gleichen Sinne erscheint beachtenswert, dass Silbernitrat auch in der konzentrierten Lösung von „neutralem" Goldchlorid ($AuCl_3$), in der kein $AuCl_4$ enthalten ist, nicht einen gelben, sondern sofort einen rötlichen Niederschlag erzeugt. Scheint somit das Verhalten gegen Silbernitrat das Vorhandensein des Anions $AuCl_4$ in den betreffenden Lösungen zu bestätigen, so entspricht die Unbeständigkeit der Silberverbindung und das Verhalten der verdünnten Goldlösung der von Hittorf beobachteten teilweisen, mit der Verdünnung zunehmenden Zersetzung des Anions $AuCl_4$ durch Elektrolyse.[2]) Hittorf nimmt an, dass diese Zersetzung in konzentrierter Lösung nicht stattfindet; es wird also auch ein Übergang des Goldes in die Chloridlösung ausschliesslich in der Form komplexer $AuCl_4$-Ionen stattfinden: Gold

[1]) Vgl die Untersuchung von Jörgensen im Journal für pr. Ch. N. F. Bd. 16, S. 345 u. f. (1877) und Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1894. S. 48, sowie desselben Verfassers Anmerkungen zu Hittorfs Abhandlungen über die Wanderung der Ionen in den „Klassikern der exakten Wissenschaften" Nr. 23 S. 138 bis 139.

[1]) Vgl. Liebigs Annalen der Chemie Bd. 217, S. 313 u. f. (1883).

[2]) a. a. O. S. 523.



geht demnach von der Anode her nur dann in die chloridhaltige Lösung über, wenn die Bedingungen für die Entstehung von $AuCl_4$-Ionen gegeben sind.[1])

Aus diesem Satze folgt — wenn ich die Betrachtung zunächst auf die Chlorwasserstofflösung beschränke —, dass eine vollständige Lösung der Goldanode nur dann erfolgen kann, wenn die in unmittelbarer Nähe der Anode vorhandene Menge Chlorwasserstoff mindestens ausreicht, um in Gemässheit der Gleichung

$$Au + Cl_3 + HCl = AuCl_4H$$

diejenige Menge Chlor zu binden, die bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff frei werden resp. (in verdünnten Lösungen und bei geringer Stromdichte) eine äquivalente Sauerstoffmenge entbinden würde; ist weniger Chlorwasserstoff vorhanden, so entweicht ein Teil des Chlors als Gas. Da nun die bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff pro Quadratdecimeter der Anodenfläche abgeschiedene Chlormenge der Stromdichte proportional ist, so muss auch die für den Zweck einer kontinuirlichen Lösung der Goldanode erforderliche Konzentration der als Elektrolyt verwandten Salzsäure je nach dem Verhältnis der Stromdichte eine stärkere sein. Ist also bei gegebener Oberfläche der Goldanode und bei bestimmter Stromstärke die Konzentration der Salzsäure gerade ausreichend, für die völlige Bindung des der Stromstärke gemäss bei kurzer Versuchsdauer entbundenen Chlors, so wird bei Steigerung der Stromstärke wie bei Verkleinerung der Anodenfläche die vorhandene Salzsäure für eben diesen Zweck nicht genügen, es muss infolgedessen an der Anode Chlor in gasförmigem Zustande entweichen und ein entsprechender Teil des der Stromstärke nach zu lösenden Goldes ungelöst bleiben. Ohne weiteres ergiebt sich aber das Mittel, die als Störung im kontinuierlichen Prozess erscheinende Chlorabscheidung zu beseitigen: man fügt der Lösung Salzsäure hinzu, bis auch bei der erhöhten Stromdichte jede Gasentwicklung aufhört. Experimentell bietet sich hier die interessante, für den Unvorbereiteten überraschende Erscheinung, dass durch Zusatz von Chlorwasserstoff zu einer kräftig Chlor entwickelnden Lösung fast momentan jede Entwicklung von gasförmigem Chlor unterdrückt wird. In praktischer Beziehung liegt in diesem Verhalten die Vorbedingung einer Goldelektrolyse in grossem Masstabe, denn in sehr erheblichem Masse lässt sich durch fernere Steigerung der Konzentration der Salzsäure die Steigerung derjenigen Stromdichte ermöglichen, bei der eine Lösung der Anode ohne Gasabscheidung stattfindet.

Zu weiterer Erhöhung eben dieser Stromdichte verhilft die Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur auf die Bildung der $AuCl_4$-Ionen. Ist bei gegebenem Salzsäuregehalt die Stromdichte erreicht, über die man nicht hinausgehen darf, ohne Entwicklung von gasförmigem Chlor hervorzurufen, so kann man, ohne die Konzentration der Säure zu ändern, eine ununterbrochene Lösung der Goldanode auch bei höheren Dichten bewirken, wenn man den Elektrolyten erwärmt. Die Grenzstromdichte für jeden Salzsäuregehalt, bei der eben noch vollständige Lösung des Goldes stattfindet, wird eine erheblich höhere bei höherer Temperatur. Man kann daher, wenn man sich des Vorteils der Elektrolyse bei 60 bis 70° C. bedient, nicht allein mit verhältnissmässig schwachem Salzsäurezusatz bei recht bedeutenden Leistungen auskommen, sondern auch durch Kombination der beiden Wirkungen ein wesentlich höheres Maximum der Stromdichte erreichen als bei gewöhnlicher Temperatur durch möglichste Steigerung der Säurekonzentration.

Die vorstehenden Erörterungen über das Verhalten der Salzsäure als Elektrolyt zwischen Goldelektroden kennzeichnen zugleich das Verhalten des gemischten Elektrolyten, der bei der Goldscheidung auf elektrolytischem Wege Anwendung findet: der Mischung von Salzsäure und einer Lösung von Chlorwasserstoff-Goldchlorid. Nur durch den Chlorwasserstoffgehalt findet auch in dieser Mischung die Lösung der Anode statt, nur durch entsprechende Steigerung des Chlorwasserstoffzusatzes wird auch in ihr bei gesteigerter Stromdichte die Abscheidung von gasförmigem Chlor verhindert und wie in der ungemischten Salzsäure wirkt auch in dem gemischten Elektrolyten die Erhöhung der Temperatur. Es mag zunächst dahingestellt bleiben, ob deshalb der primäre Vorgang auch hier als auf die Elektrolyse der Salzsäure beschränkt betrachtet werden muss; das aber wird zur Genüge durch den Unterschied zwischen

[1]) Dass auch in dieser Form der Zusammenfassung ein Zusammenhang, nicht eine ausreichende Ursache nachgewiesen ist, ergiebt sich, wenn man das Verhalten der Platinanode betrachtet. Die Platinanode bleibt ebensowohl in einer Mischung von Chlor und Salzsäure, wie in Berührung mit Chlor in salzsäurefreier Lösung unangegriffen, während doch im ersteren Falle die Möglichkeit für die Entstehung des Anions $PtCl_6$ gegeben ist, die im zweiten fehlt.

dem Verhalten einer säurefreien und einer mit Salzsäure versetzten Goldchloridlösung dargethan, dass die Funktion des Säurezusatzes bei der Elektrolyse der Goldlösung zwischen Goldelektroden eine wesentlich andere ist als bei den scheinbar völlig analogen, auch technisch vielfach verwerteten elektrolytischen Prozessen, bei denen eine ununterbrochene Neubildung von Metallionen an der Anode auch ohne Gegenwart freier Säure stattfindet und bei denen daher die Auffassung wenigstens möglich ist, dass durch Säurezusatz nur oder vorzugsweise der Leitungswiderstand der Lösung vermindert wird.

Während bei derartigen Zersetzungen in der Regel keine Veranlassung vorliegt, die Abscheidung an der Kathode als eine sekundäre zu betrachten, ist eine Annahme in diesem Sinne bei der Goldelektrolyse in gleichem Masse zu rechtfertigen, mag nun die Chlorwasserstoffsäure allein oder neben dieser ihre Chlorgoldverbindung der Einwirkung des Stroms unterliegen. Auf eine stärkere Bildung von Chlorwasserstoff an der Kathode, die in beiden Fällen nach der Gleichung

$$Au\,Cl_4\,H + H_3 = Au + 4\,HCl$$

stattfinden muss, scheint das Golddefizit hinzudeuten, das sich an dieser Stelle stets zu erkennen giebt, wenn die elektrolysierte, ursprünglich salzsäurefreie oder salzsäurearme Flüssigkeit, sei es durch direkte Zuführung, sei es durch Diffusion von der Anode her freies Chlor enthält. Nach der gewöhnlichen Auffassung, die eine direkte Vereinigung von Chlor und Gold auch bei niederen Temperaturen zulässt, wird man allerdings das Nebeneinandersein beider Stoffe als ausreichenden Grund für die Verringerung der berechneten Niederschlagsmenge ansehen; dieser Deutung widerspricht aber, dass das Defizit erheblich grösser erscheint, als der gleichzeitige Gewichtsverlust der gleichfalls von Chlor umgebenen Anode.

Ich lasse die Zahlen aus einigen Versuchen folgen, die dies Verhältnis verdeutlichen:

Nr.	Durchschnittliche Stromstärke in Ampère	Dauer des Versuchs in Minuten	Gold-Niederschlag in Gramm		Zu wenig niedergeschlagen	Verlust der Gold-Anode in Gramm	Kupfer zu Gold
			berechn.	erhalten			
1	0,532	58	1,303	1,1270	0,1760	0,0460	1 : 1,847
2	0,227	80	0,7414	0,5703	0,1711	0,1210	1 : 1,587
3	0,224	60	0,5488	0,4099	0,1389	0,0238	1 : 1,570
4	0,445	75	1,3628	0,9838	0,3790	(Platin-Anode)	1 : 1,492
5	0,222	60	0,5439	0,2631	0,2808	desgl.	1 : 1

Das normale Verhältnis von $\frac{Cu}{2} : \frac{Au}{3}$ ist $= 1 : 2{,}066$

Dazu ist zu bemerken, dass in Versuch 2 während einiger Zeit bei Verringerung der Stromdichte an der Anode die Gasentwicklung aufhörte und demgemäss mehr Gold in Lösung ging; bei den übrigen Versuchen war während der Versuchsdauer die Gasentwicklung nicht unterbrochen. Nach Versuch 3) wurde die Lösung mit einigen ccm konzentrierter Salzsäure vermischt, so dass nunmehr ein der Stromstärke entsprechender Teil der Goldanode in Lösung ging und demgemäss — wie im Folgenden zu erklären ist — auch das Kathodendefizit unmerklich wurde. In 4) und 5) wurde dann zum Zweck erneuter Chlorabscheidung eine Platinanode angewandt; das in beiden Versuchen im Vergleich mit dem Ergebnis von 1—3 wesentlich erhöhte Kathodendefizit ist ohne Zweifel durch die Vermehrung des Salzsäuregehalts der Lösung bewirkt. Die zu 5) verwandte Lösung hatte schon zu Versuch 4) gedient; in 5) kam also zu dem anfangs in der Lösung vorhandenen Chlor noch dasjenige, das während des Versuchs von der Anode her diffundierte.

Es bedarf kaum der Hervorhebung, dass in einer so stark mit Chlor erfüllten und gleichzeitig Salzsäure haltenden Lösung ziemlich erheblich auch ohne Strom Gold gelöst wird, wenngleich entfernt nicht in dem Masse wie unter Mitwirkung des Stroms an der Kathode. So verlor in der zuvor zu Versuch 5) verwandten Lösung ein Goldblech von den Dimensionen der in 5) benutzten Kathode im Verlauf einer Stunde bei einer Temperatur von 73^0 C. 0,06 gr.[1])

Für die Praxis der elektrolytischen Goldscheidung ist von grösserem Interesse zu wissen, wie weit durch gesteigerte Konzentration der Salzsäure und erhöhte Temperatur des Elektrolyten die Stromdichte an der Anode zu steigern ist, ohne dass eine Unterbrechung des Lösungsvorgangs stattfindet. Es genügt in dieser Beziehung zu konstatieren, dass auf dem bezeichneten Wege alles zu erreichen ist, was für das praktische Bedürfnis in Frage kommen kann. Ich habe auf eine frei in der Lösung hängende Anode aus Feingold, die mit etwa 140 qcm Oberfläche eingetaucht und beiderseits von gleich grossen Kathoden umgeben war, einen Strom von ungefähr 40 Amp. wirken lassen; die anfänglich an

[1]) Ein kleinerer Teil dieses Verlusts ist — wie weiter unten erörtert wird — durch eine lösende Einwirkung auch der völlig chlorfreien sauren Goldlösung auf das Goldblech bedingt.



den Kanten eintretende Entwicklung von gasförmigem Chlor war durch Hinzufügung von Salzsäure sofort und vollständig zu unterdrücken; dabei entsprach auch nach der neuen Verstärkung die Konzentration der Salzsäure einem Gehalt von höchstens 3 % Chlorwasserstoff (etwa 80 ccm Salzsäure vom spez. G. 1,19 im Liter). Die durchschnittliche Stromdichte betrug bei diesem Versuch $\frac{40}{0{,}014} = 2857$ Amp. pro qm; da aber die Dichte an den Kanten erheblich höher ist, wird man die Anwendbarkeit einer Stromdichte von mindestens 3000 Amp. pro qm. als durch die Beobachtung erwiesen ansehen dürfen. Es ist leicht zu berechnen, dass demgemäss im einzelnen Bade Goldplatten von 4 mm Dicke und 4 Kilo im Gewicht durch einen Strom von 308 Amp. in 5 Stunden vollständig zu lösen wären. In der Praxis wird man aus mancherlei Gründen so hohe Stromdichten während des grösseren Teils der Arbeit nicht anwenden; dagegen wird man gern die Auflösung der Anoden so weit als möglich treiben, das heisst möglichst kleine Reste für eine Nacharbeit übrig lassen, und dafür kommt in Betracht, dass eine Stromdichte von 3000 Amp. pro qm erst erreicht wird, wenn bei Anwendung eines Stroms von 40 Amp. die Oberfläche bis auf 133 qcm verkleinert ist.

Beschränkt man sich für die regelmässige Arbeit auf die Verwertung einer Stromdichte von etwa 1000 Amp. pro qm, die in den meisten Fällen unbedenklich in Anwendung zu bringen ist, so gestattet auch diese immerhin noch die vollständige Aufarbeitung der 4 Kilo wiegenden Platte von 4 mm Dicke durch einen Strom von 308 Amp. in 15 Stunden, also einer beliebigen Anzahl von Platten gleicher Art in hinter einander geschalteten Bädern in der gleichen Zeit.

Für die praktische Anwendbarkeit der zulässigen hohen Stromdichten an der Anode kommt in Betracht, dass auch an der Kathode verhältnismässig hohe Dichten wirken können, ohne dass der Zusammenhang und die Reinheit des Goldniederschlags darunter leidet, und ohne dass es nötig wäre, durch hohen Goldgehalt des Elektrolyten die Arbeit in unangemessener Weise zu verteuern. Während das elektrolytische Kupfer bei den praktisch wünschenswerten Stromdichten in vollkommen dichtem, kompaktem Zustande abgeschieden wird, das elektrolytische Silber wenigstens bei dem heute angewandten Scheidungsverfahren in schwach zusammenhängenden Krystallen fällt, gewinnt man das Gold aus der mit Salzsäure versetzten Lösung nur ausnahmsweise in dichten, meist in grob krystallinischen Ansätzen, die aber der Regel nach mit der Unterlage und den benachbarten Teilen in solcher Weise zusammenhängen, dass sie zwar mechanisch nicht schwer zu trennen sind, aber weder bei fortgesetztem Wachstum von selbst sich trennen, noch beim Berühren abfallen. Der Niederschlag erscheint bei gegebener Stromdichte um so deutlicher krystallinisch und zugleich um so besser zusammenhängend, je höher der Goldgehalt der Lösung, bei höherer Stromdichte rauher und weniger fest zusammenhängend; aber ein Gehalt von 30 gr Gold im Liter reicht aus, damit auch bei einer anfänglichen Stromdichte, die der für die Anode zulässigen nahe kommt, an der Kathode ein gut haftender Niederschlag entsteht; während der Dauer der Arbeit findet dann mit der starken Volumvergrösserung der wachsenden Platten eine entsprechende Vergrösserung der Oberfläche und Verkleinerung der Stromdichte für die Kathode statt. Wichtig ist, dass auch bei verhältnismässig hohen Stromdichten das Wachsen des Goldniederschlags derartig gleichmässig stattfindet, dass nicht — wie es beim Silber und beim Blei stattfindet — Fäden oder Strahlen des krystallisirten Metalls von der Oberfläche aus in die Flüssigkeit vordringen und zu Kurzschlüssen Anlass geben; man kann daher auch in den Goldbädern, ohne sich irgendwelcher Zwischenlage zu bedienen, die Abstände beider Elektroden ziemlich klein nehmen, das bedeutet: mit einem mässigen Volumen der kostbaren Lösung auskommen.

Es lässt sich demnach in einer verhältnismässig wenig ausgedehnten Anlage ein grosses Quantum Gold verarbeiten. Als Beispiel sei erwähnt, dass die in Hamburg hergestellte Einrichtung der Frankfurter Gold- und Silber-Scheideanstalt für die elektrolytischen Bäder, in denen 75 Kilo feineres Gold in 24 Stunden geschieden werden können, nur eine Bodenfläche von etwa 6 qm in Anspruch genommen hat.

(Fortsetzung folgt.)





ÜBER DIE DARSTELLUNG DER ÜBERCHLORSÄURE UND IHRER SALZE MIT HILFE DER ELEKTROLYSE.

Von Prof. Dr. *F. Foerster.*

(Mitteilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

ie schon im Anschluss an die von W. Mewes und mir ausgeführten Versuche*) über die elektrolytische Jodoformbildung kurz mitgeteilt wurde, lässt sich Kaliumjodat in neutraler und alkalischer Lösung vom elektrischen Strome an der Kathode leicht zu Jodid reduzieren. Da diese Thatsache im Gegensatz zu dem von Oettel**) untersuchten elektrolytischen Verhalten des Kaliumchlorats steht, wurde auch die wässrige Lösung dieses Salzes in einer Reihe von Versuchen der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dass allerdings Kaliumchlorat bei höherer Stromdichte und in neutraler oder alkalischer Lösung an der Kathode kaum reduziert wird, wenn die letztere aus Platin, Blei, Kupfer, Zink oder Nickel bestand; sehr stark hingegen erfolgt bei sonst ungeänderten Bedingungen diese Reduktion von Chloraten zu Chloriden an einer Kathode aus weichem Eisen, in geringem Umfange, aber immer noch merklich, an einer Kathode aus Kobaltblech. Diese Verhältnisse bedürfen noch eingehenderer Untersuchung. Hier soll auf einen anderen Punkt bei der Elektrolyse von Chloratlösungen hingewiesen werden, nämlich den, dass diese Salze in neutraler oder saurer Lösung an der Anode zu Perchloraten oxydiert werden können.

Diese Thatsache ist schon im Jahre 1816 vom Grafen Stadion, dem Entdecker der Überchlorsäure, gefunden***) und im Jahre 1847 von Kolbe wieder beobachtet worden†), hat aber in der neueren Litteratur nur wenig Beachtung gefunden. Die folgende Mitteilung soll darthun, dass die elektrolytische Erzeugung von Perchloraten sich zu einem sehr einfachen und glatten Vorgange gestalten lässt.

In welcher Weise derselbe durch die äusseren Versuchsbedingungen, die Stromdichte, die Konzentration der Lösung und die Temperatur, seinem Verlaufe nach beeinflusst wird, wurde folgendermaassen festgestellt: 100 ccm des zu untersuchenden Elektrolyten wurden in einem kleinen Glascylinder zwischen zwei senkrecht angebrachten, zuvor ausgeglühten Platinblechen von je 12 qcm Oberfläche der Elektrolyse unterworfen. Der Cylinder war durch einen Gummistopfen dicht abgeschlossen, durch welchen ausser den Elektrodenträgern ein Gasableitungsrohr geführt war, damit die in der Zelle entwickelten Gase aufgesammelt werden könnten. Diese wurden ihrer Menge und Zusammensetzung nach mit denjenigen verglichen, welche in der gleichen Zeit aus einem hinter die Zelle geschalteten Knallgasvoltameter entwichen. Aus den in beiden Gasgemengen enthaltenen Anteilen an Sauerstoff liess sich bestimmen, wie viel von der aufgewandten Strommenge in der Zelle für den Oxydationsvorgang nutzbar gemacht war. Die so für verschiedene Versuchsbedingungen bestimmten Stromausbeuten, ausgedrückt in Hundertteilen der theoretischen Menge, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

*) Diese Zeitschr. 4, 270.

**) Ebenda 1, 359.

***) Gilbert's Annalen 52, 219.

†) Journ. f. praktische Chemie 41, 138.

Temperatur	17—20°								75°		
Stromdichte	16,6 Amp./qdm		8,3 Amp./qdm		4,1 Amp./qdm		0,83 Amp./qdm		16,6 Amp./qdm		8,3 Amp./qdm
Zeit nach Beginn des Versuchs	5 Min.	3/4 Std.	10 Min.	1 1/2 St.	20 Min.	3 Std.	2 Std.	4 Std.	5 Min.	3/4 Std.	10 Min.
Stromausbeuten in 5 prozentiger $KClO_3$-Lösung	75	64	64	65	—	—	33	43	—	—	0,0
in 4,2 prozentiger $NaClO_3$-Lösung	75	69	63,5	63,5	63	56	—	—	—	—	—
in 17 prozentiger $NaClO_3$-Lösung	89	90	83	88	67	83	50	46	13	8	—
in 6,5 prozentiger $HClO_3$-Lösung	—	—	79	87	—	—	—	—	—	—	—

Die angewandten Lösungen des Kalium- und Natriumchlorats waren neutral, die des letzteren Salzes enthielt etwas Kochsalz, welches aber den Vorgang nicht nur nicht stört, sondern auch seinerseits dabei in Chlorat und Perchlorat übergeht. Die Konzentration der Lösungen war so gewählt, dass die des Natriumchlorats einer 5-prozentigen Kaliumchloratlösung äquivalent oder viermal so stark waren; in der Chlorsäurelösung befanden sich etwa doppelt so viel Grammmolekeln als in 5-prozentiger Kaliumchloratlösung.

In letzterer beobachtet man bald nach Stromschluss das Ausfallen des schwer löslichen Kaliumperchlorats, welches in kleinen Kryställchen von der Anode auf den Boden des Gefässes herabregnet. Dasselbe Salz liess sich in der zu erwartenden Menge auf Zusatz von Chlorkalium aus den elektrolytisch oxydierten Lösungen des Natriumchlorates und der freien Chlorsäure ausfällen. Das so aus der Chlorsäurelösung erhaltene Präparat gab 45,9 % Glühverlust, während für das Salz $KClO_4$ ein solcher von 46,2 % berechnet war.

Aus obiger Übersicht erhellt, dass man bei nicht zu geringen Stromdichten mit steigender Konzentration der Lösung immer bessere Stromausbeuten erzielen kann. Wegen der geringen Löslichkeit des Kaliumchlorats in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und weil man, wie man sieht, heisse Elektrolyte im vorliegenden Fall vermeiden muss, so ist es das so reichlich schon von kaltem Wasser aufgenommene Natriumchlorat, welches besonders zur elektrolytischen Darstellung von Perchlorat geeignet ist.

Diese wurde in dem oben beschriebenen Apparat mit 100 ccm einer 50-prozentigen Lösung von Natriumchlorat bei Zimmertemperatur und bei einer Stromstärke von 1 Amp., also einer Stromdichte von 8,3 Amp/qdm durchgeführt. Die Spannung an der Zelle betrug bei 1,5 cm Elektrodenabstand 4,5 Volt. Folgende Stromausbeuten wurden im Laufe des Vorganges beobachtet:

Zeit nach Beginn des Versuchs	Stromausbeute in Hundertteilen der theoretischen
10 Minuten	86*)
5 Stunden	95
22 „	98
24½ „	95
27¼ „	24
29½ „	8

*) Bei einem anderen Versuch betrug die Stromausbeute auch nach 10 Min. schon 95 %.

Theoretisch sind zur Überführung von 50 g Natriumchlorat in Perchlorat bei 1 Amp. Stromstärke etwa 25 Stunden erforderlich. Man sieht, unter wie weitgehender Ausnutzung der Stromwirkung sowohl wie des angewandten Chlorats die elektrolytische Perchloraterzeugung vor sich gehen kann. Eine Verdoppelung der Stromdichte unter sonst gleichen Bedingungen hatte keine andere Folge, als die Verkürzung der Versuchszeit auf etwa die Hälfte, unter Steigerung der Spannung auf 5,2 Volt. Gegen Ende der elektrolytischen Oxydation des Natriumchlorats tritt stets starker Ozongeruch auf.

Die bei obigen Versuchen erhaltenen Lösungen von Natriumperchlorat wurden nach Unterbrechung des Stromes mit der berechneten Menge Chlorkaliumlösung gefällt. Es wurden dabei 78 bis 85 % der aus der angewandten Natriumchloratmenge berechneten Menge an Kaliumperchlorat gewonnen. Das erhaltene Salz hält hartnäckig kleine Mengen von Chlorat fest; es gab nach einem einfachen gasanalytischen Verfahren 45,7 und 45,5 % Sauerstoff, während die Formel $KClO_4$ 46,2 % desselben verlangt.

Geht man von einer Kaliumchloratlösung aus, so gestalten sich die Verhältnisse weniger günstig, wie es auch schon aus obiger Übersicht erhellt. Der Versuch wurde mit 3 Litern einer 5,6-prozentigen Lösung des Salzes angestellt, in welche die Platinanode zwischen zwei ihr parallel angeordneten Nickelkathoden eintauchte. Auf diese Weise konnte bei einer Stromdichte von 8 Amp./qdm die hier durch ein Kupfervoltameter gemessene Stromausbeute an Kaliumperchlorat auf 82 % gesteigert werden; nachdem aber etwa die Hälfte des angewandten Chlorates oxydiert war, sank der Betrag der Stromausnutzung sehr bald auf viel niedrigere Werte herab.

Wie schon bemerkt, verläuft die Perchloratbildung in saurer Lösung so gut wie in neutraler, nur kann sich hier die Reduktionswirkung des Stromes unliebsam bemerkbar machen. In alkalischer Chloratlösung hingegen beobachtet man nur im Anfang der Elektrolyse eine freilich nicht beträchtliche Oxydationswirkung des Stromes, welche um so energischer ist, je höhere Stromdichte man anwendet, welche aber stets nach einiger Zeit wieder erlischt. Die folgenden Beobachtungsreihen zeigen dies: Einer 50-prozentigen Natriumchloratlösung wurde 1 % Natriumhydrat zugesetzt, und die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 1 Amp. (Stromdichte = 8,3 Amp./qdm) begonnen. Die an der Anode verbrauchten Sauerstoffmengen betrugen:

nach 10 Minuten . . . 20%
„ 3 Stunden . . . 8 „

der vom Strome entwickelten.

Nun wurde die Stromstärke auf 2,8 Amp. (Stromdichte = 23,3 Amp./qdm) gesteigert, was zunächst eine Erhöhung der Oxydationswirkung hervorrief. Die Stromausbeuten an der Anode betrugen jetzt:

nach 10 Minuten . . . 54%
nach $^1/_2$ Stunden . . . 53%
„ $1^1/_4$ „ . . . 44 „
„ 4 „ . . . 2 „

Es scheint also nach diesen Versuchen, dass die unmittelbare Gewinnung von Perchloraten aus Alkalichloriden nicht recht thunlich ist, da die als Zwischenprodukte hierbei auftretenden Chlorate ja **nur** in alkalischer Lösung mit Erfolg elektrolytisch gewonnen werden können.

Dresden, 22. Dezember 1897.

Auf Ersuchen des Herrn Verfassers stellen wir hiermit fest, dass uns sein Manuskript am 20. v. M. zuging, aber wegen Mangels an Raum in Heft 15 nicht mehr Aufnahme finden konnte. Red.



REPERTORIUM.

STROMERZEUGUNG.

Marcel Deprez beschrieb eine interessante Methode zur **direkten Umwandlung der Wärme in elektrische Energie.** Dieselbe beruht auf der von Guillaume entdeckten Eigenschaft der Nickeleisenlegierungen, bei einer gewissen, von ihrem Nickelgehalt abhängigen Temperatur starken Magnetismus zu zeigen, denselben aber beim Erwärmen auf eine um ca. 50° höhere Temperatur vollständig zu verlieren; z. B. ist eine Legierung von 30 Proz. Nickel bei 50° stark magnetisch, wird dagegen bei Erwärmen bis auf 140° völlig unmagnetisch. Bringt man nun zwischen die Arme eines Hufeisenmagnets senkrecht zu seiner Achse und parallel mit der Pollinie ein Bündel von Stäben aus solchem Nickeleisen, welche mit ihren Enden die inneren Polflächen des Magneten berühren, und legt um das Stabbündel eine auf einer Spule aufgewickelte, isolierte Drahtspirale, so entsteht in dieser ein starker Strom, wenn die Temperatur des Stabbündels gegen 50° beträgt, wenn es also stark magnetisch ist. Wird das Bündel auf 100° erwärmt, so verschwindet sein Magnetismus und damit auch der in der Spirale erzeugte Strom. Kühlt man dann wieder auf 50° ab, so wird in der Spirale wieder ein Strom von gleicher Stärke, aber von entgegengesetzter Richtung erzeugt.

Mittels eines nach dem obigen Prinzip konstruierten Apparats lassen sich also durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung Wechselströme erzeugen. — (Compt. rend. 1897, II, **125**, 511—512.) W.



ANALYSE.

Mayençon berichtete über ein Verfahren zum **Nachweis des Phosphors in unlöslichen Substanzen durch Sterelektrolyse.** Dasselbe eignet sich für Phosphide und unlösliche Phosphate und beruht auf dem Auftreten von Phosphorsäure an der Anode beim Stromdurchgang. Als Anode dient ein Blech aus Platin, Zink oder Silber. Ein Teil der zerkleinerten Substanz wird auf die mit einem Stückchen Filtrierpapier bedeckte Anode gebracht und das Ganze mit einigen Tropfen Wasser oder Kaliumnitrat- oder Chlorammonlösung befeuchtet. Dann schliesst man durch Berührung der Substanz mit der Kathode für einige Sekunden den Strom, hebt darauf das Filtrierpapier mit der Probe von der Anode ab und prüft die auf der letzeren bleibende Flüssigkeit entweder direkt, wenn die Anode aus Platin bestand oder bei Benutzung einer Zink- oder Silberanode nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure mit Molybdänlösung, Magnesiamixtur oder Wismutbinitratlösung auf Phosphorsäure. Noch einfacher ist es, einige Teilchen der zu prüfenden Substanz nebst einigen Tropfen Molybdänlösung direkt auf einen mit dem positiven Pole verbundenen Platintiegeldeckel zu bringen. Berührt man nun die Flüssigkeit mit der aus einem Platinstückchen bestehenden Kathode, so zeigt das Eintreten einer Gelbfärbung die Anwesenheit von Phosphor an. Nach diesem Verfahren gelingt der Nachweis des Phosphors in Gussproben, Phosphorbronze, Knochen, Apatiten, Pyromorphit, Dufrenit, Eisensulfophosphit- oder sulfophosphat (Diadochit u. s. w. — (Revue techn. 1897, 398.) W.

Hollard berichtete über die **Analyse von Bronze und Messing auf elektrolytischem Wege,** im Anschluss an seine Mitteilung über die Analyse des Handelskupfers. Zur Bestimmung des Kupfers werden 5 g der Legierung mit einem Gemenge von 25 Teilen Salpetersäure von 36° B. und 15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wobei ein Teil des Zinn als Zinnoxyd ungelöst zurückbleibt. Man verdünnt auf 350 ccm und erhitzt so lange bis nahe zum Kochen, bis die über dem zinnhaltigen Bodensatz stehende Flüssigkeit sich völlig geklärt hat, worauf man die Elektrode darin einsenkt und das Kupfer nach der früher angegebenen Vorschrift niederschlägt. Zur Bestimmung des Zinns wird die entkupferte Lösung



auf dem Sandbad bis fast zur Trockenheit eingedampft; den Rückstand nimmt man mit Salzsäure und Wasser auf und behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, wäscht das Sulfid mit Kochsalzlösung und dampft die Lösung zur Trockne. Auf den Rückstand lässt man Kaliumchloratlösung und überschüssige Salzsäure einwirken. Die dabei erhaltene Lösung wird wieder eingedampft und der Rückstand in 30 ccm gewöhnlicher reiner Salzsäure unter Zusatz von Wasser aufgenommen. Zu dieser neuen, sauren Lösung giebt man nach dem Filtrieren 30 g reines Ammonoxalat und elektrolysiert sie bei 90° mit einem Strome von 0,7 Ampère. Man benutzt dabei als Kathode einen vorher gut mattierten Platinkonus von der gleichen Form und Grösse wie beim Kupfer. Es ist dann nach 12 Stunden alles Zinn festhaftend niedergeschlagen. Zur Mattierung der Kathode schlägt Hollard zunächst auf ihr elektrolytisch einen dünnen Überzug von Zink nieder, löst denselben durch Eintauchen in Salpetersäure wieder auf und taucht die Kathode dann in geschmolzenes Kaliumbisulfat. — Zur Bestimmung des Zinks wird das Filtrat vom Zinnsulfid benutzt, welches man im Sandbad fast zur Trockne verdampft. Die mit Ammon neutralisierte Lösung des im Rückstand gebliebenen Zinksulfats wird mit 15 ccm 10prozentiger Ammoncitratlösung, 13,8 g trocknem Ammonacetat und 3 ccm Eisessig versetzt und mit einem Strom von 0,6 Ampère elektrolysiert, wobei nach 12 Stunden das Zink vollständig und festhaftend niedergeschlagen ist. — Etwa anwesendes Eisen geht mit in den Zinkniederschlag; seine mittels Permanganat zu bestimmende Menge ist daher vom Gewicht des Zinks abzuziehen. — Wenn die Legierung Blei enthielt, wird ein besonderer Teil davon mit Salpetersäure behandelt; dann bringt man das ungelöste Zinnoxyd durch längeres Erhitzen zum Absitzen, und fällt nach dem Abkühlen aus der darüber stehenden klaren Flüssigkeit das Blei nach der früher gegebenen Vorschrift als Superoxyd. (Compt. rend. 1897, I, **124**, 1451—1453; vergl. diese Zeitschrift IV, 339 bis 340.) W.



ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Die Verbesserungen an **Bogenlichtöfen** von Day und der Acetylene Illuminating Co. (Engl. Pat. Nr. 27323 von 1896) betreffen Vorrichtungen zum automatischen Heben, Senken und Schütteln der Elektroden in Öfen zur Erzeugung von Calciumcarbid. B.

Price hat nach einem neueren amerikanischen Patente Nr. 583936 vom 8. Juni 1897 seinen **Ofen,** über den wir in Band III unserer Zeitschrift, S. 406 berichteten, dahin verbessert, dass er die Vorderwand, durch welche die Schmelze ausfliessen sollte, durch eine weitere Elektrode ersetzt, so dass sich in der Wand keine erstarrenden Produkte ansetzen können. Den Beschickungstrichter führt er jetzt nicht mehr um jede einzelne Elektrode, sondern um sämtliche Elektroden. Letztere werden elektromagnetisch reguliert. B.

Zum **Schweissen und Löten** von Metallgegenständen verschiedener Dicke und verschiedenen Schmelzpunktes empfehlen Payne und Diven (U. S. P. Nr. 584120 von 1898) folgendes Verfahren: In den beigegebenen Figuren bezeichne *A* den dickeren oder schwerer schmelzbaren, *B* den dünneren oder leichter schmelzbaren Metallgegenstand, *C* und *D* Kohle-Elektroden, *E* und *F* Halter, *G* und *H* Leitungen. Die Elektroden (Fig. 211) sind so bemessen, dass sie selbst, besonders an ihren Enden, durch den Strom auf Temperaturen gebracht werden, die soweit von einander abweichen, dass das dickere oder schwerer schmelzbare Metallstück schneller bezw. höher erhitzt wird, als das

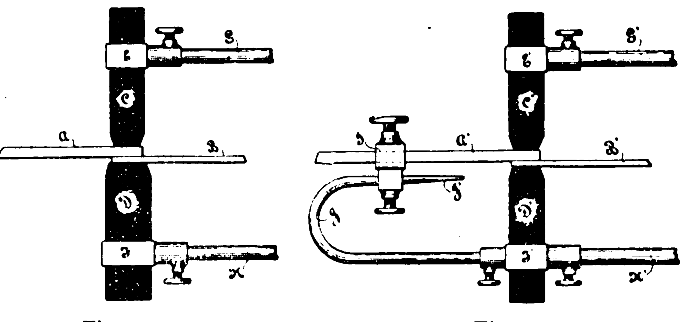


Fig. 211. Fig. 212.

dünnere oder leichter schmelzbare. Derselbe Zweck kann aber auch erreicht werden, indem man von der mit dem leichter schmelzbaren Metalle in Berührung befindlichen Elektrode eine Nebenschlussleitung *g* mittels der Klemme *I* an das schwerer schmelzbare Metall anschliesst (Fig. 212). Die Nebenschlussleitung muss einen entsprechenden Widerstand besitzen, verjüngt sich aber zur Regulierung des letzteren an ihrem Ende noch so, dass man durch Verschieben der Klemme den Widerstand noch genauer einstellen kann. B.

In **Öfen,** welche mit Kohlewiderständen erhitzt werden, wird natürlich der als Widerstand dienende Kohlekörper leicht durch Oxydation oder Lösung verbraucht. Maxim (Engl. Pat. Nr. 25611 von 1896) bringt daher Mittel in Vorschlag, die sich abnutzenden Widerstandskörper ohne Betriebsunterbrechung zu ersetzen. Von den folgenden Abbildungen stellen Fig. 213 einen Vertikalschnitt, Fig. 214 einen Grundriss, Fig. 215 ebenfalls einen Grundriss, Fig. 216 ebenfalls, Fig. 217 einen Aufriss, teilweise im Schnitt, teilweise in Ansicht dar. Die verschiedenen Grundrisse zeigen verschiedene Vorrichtungen für die Einschaltung und den Ersatz der Widerstände.

In allen Fällen bezeichnet *a* den Erhitzungswiderstand; *b* Behälter für das in pulverförmigem Zustande befindliche Kontaktmaterial *e* zur Einschaltung von *a* in den Stromkreis. Das nach dem Innern des Ofens *F* gerichtete Ende dieser Behälter wird mittels eines Kohleblockes *c* mit passender Bohrung für den Widerstand geschlossen, während das andere Ende mit einer Stopfbüchse *d* versehen ist.

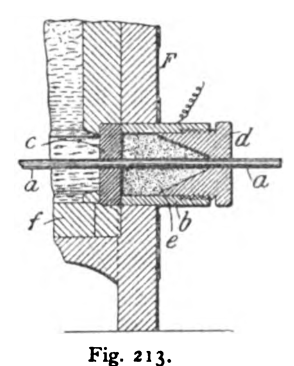


Fig. 213.

Für die Anordnung in Fig. 214 wird granulierter Kohlenstoff durch Kolben *g* in den Erhitzungsraum gepresst, während der durch das granulierte Material einzuschaltende Widerstand durch die Öffnung F^1 eingeschoben wird. In der Vorrichtung, Fig. 215, wird der Widerstand mitten durch den auf das Kontaktmaterial drückenden Kolben eingeführt.

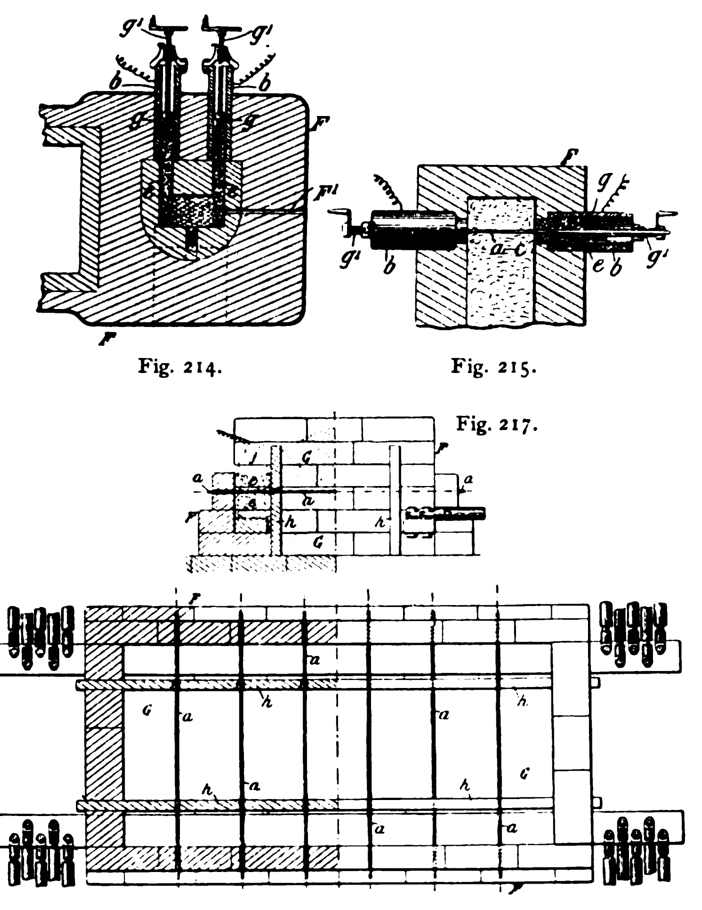


Fig. 214. Fig. 215. Fig. 217.

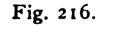


Fig. 216.

Fig. 216 und 217 zeigen einen mit mehreren Widerständen erhitzten Ofen. An Stelle der Hohlkörper für Einzelwiderstände sind an den Längswänden des Ofens entlang laufende Kontakttröge vorgesehen, welche durch die Wände *h* von dem Schmelzraume *G* geschieden sind. Das Zusammendrücken des Kontaktmateriales besorgen Gewichte *j*.

In einer weiteren Konstruktion endlich beschreibt der Erfinder einen mit Erhitzungsvorrichtung für Luft und andere Gase zur Vorwärmung der Beschickung verbundenen Ofen, auf dessen Wiedergabe wir verzichten zu dürfen glauben, da er thatsächlich nichts Neues enthält. B.

Ofen zum Erschmelzen von **Calciumcarbid** und ähnlichen Produkten. Horry weist in seinem engl. Patente Nr. 22521 von 1897 darauf hin, dass den zur Calciumcarbidfabrikation meist benutzten Tiegelöfen mit Lichtbogenerhitzung viele Übelstände anhaften. Man lässt in derartigen Öfen meist das fertige Produkt bis zu einer gewissen Menge sich ansammeln, überlässt es der Abkühlung, um es dann auszustürzen und für den Versand oder Verbrauch zu zerkleinern. Die Folge dieser Arbeitsweise ist, dass grosse Mengen Carbid bis zur Füllung der Tiegel warm gehalten werden müssen, wodurch Wärmeverluste, Beschädigung der Apparate und andere Übelstände schwer zu vermeiden sind. Horry hat nun einen Ofen gebaut, in welchem das Schmelzprodukt ununterbrochen aus dem Bereiche eines feststehenden Lichtbogens entfernt und an einer anderen Stelle abgekühlt aus dem Ofen ausgetragen wird. Das Carbid soll auch eine wesentlich gleichmässigere Beschaffenheit zeigen, wie das in den zuerst erwähnten Öfen erschmolzene.

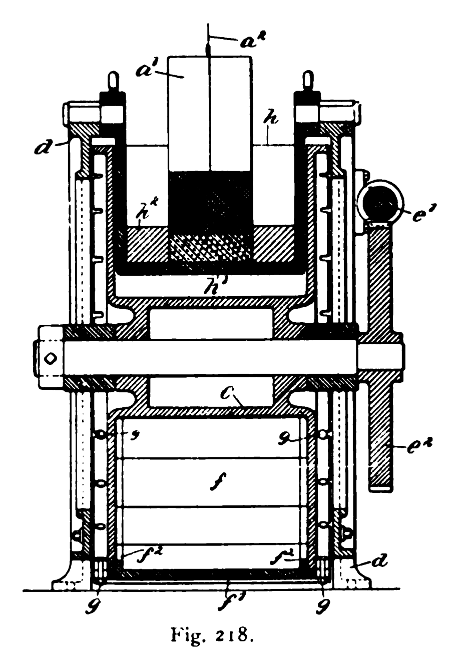


Fig. 218.

Fig. 218 ist eine Seitenansicht, Fig. 219 ein Schnitt in der Ebene 2—.—.—2. Einrichtung und Betrieb des Ofens sind folgende:

Zwischen den Elektroden *a* a^1, welche in einen mit feuerfesten Steinen h^1 und feuerfestem Thone h^2



ausgesetzten Trichter h gelagert sind, wird die Beschickung aufgegeben, sodass sie die Lichtbogenzone b passieren muss. Um diese Beschickungs- und Schmelzvorrichtung bewegt sich, nach Bedarf durch das Schneckengetriebe e e^1 e^2 in Drehung versetzt, eine U-förmig vertiefte Walze c, deren Peripherie theilweise durch Platten f, gehalten durch leicht lösbare Bolzen g, bedeckt werden kann. Zeigt nun ein in den bei a^2 angedeuteten Stromkreis eingeschaltetes Galvanometer ein Sinken des Widerstandes zwischen den Elektroden, also eine Anhäufung leitfähiger Schmelzprodukte, so dreht man die Walze in der Richtung des Pfeiles (Fig. 218),

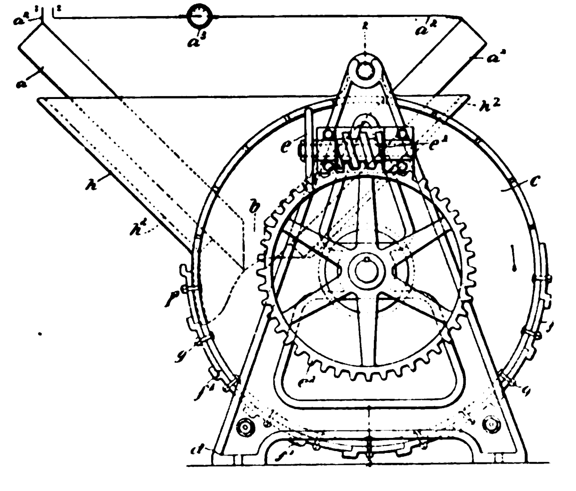


Fig. 219.

bis wieder die vorgeschriebene Strommenge durch den Ofen geht. Man setzt dann da, wo der Buchstabe F steht, eine neue Platte f auf, und entfernt dafür eine gleiche Platte an dem andern Ende der Bedeckung. Das Schmelzprodukt bildet also um c herum einen während der Drehung der Walze sich abkühlenden und erstarrenden Ring, von dem man an der offenen Seite der Trommel (rechts Fig. 218) das Erstarrte ausbricht. B.

Elektrischer Muffel-Ofen. Wenn auch in erster Linie für die Herstellung künstlicher Zähne bestimmt, so scheint doch der unten abgebildete Ofen von Timme (D. R.-P. Nr. 95322 vom 17. Dec. 1895) auch für Arbeiten im chemischen Laboratorium geeignet. Er besteht aus einem Gehäuse, dessen Ausfütterung einzelne Heizplatten bilden, in welchen die elektrischen Drähte eingebettet liegen und zweckmässig unter sich in Parallelschaltung stehen, so dass die Heizwirkung einer jeden Platte bezw. Fläche für sich geregelt werden kann.

Bei Anwendung von Parallelschaltung sind die das Ofenfutter bildenden Heizplatten leicht auswechselbar anzuordnen, um an Stelle der bei hochgradiger Hitze von etwa 2000 ° C. mangelhaft werdenden Glieder sofort neue einschalten zu können, wobei wegen des hohen Hitzgrades entsprechender Stoff zur Herstellung der Platten benutzt wird.

A bezeichnet das Metallgehäuse, B den Deckel, L^1 L^2 L^3 L^4 die einzelnen, das Futter bildenden Heizplatten, in welche die den Strom leitenden Platindrähte p eingebettet liegen. An der Stirnseite des Mantelgehäuses, seitlich des Deckels, sind die

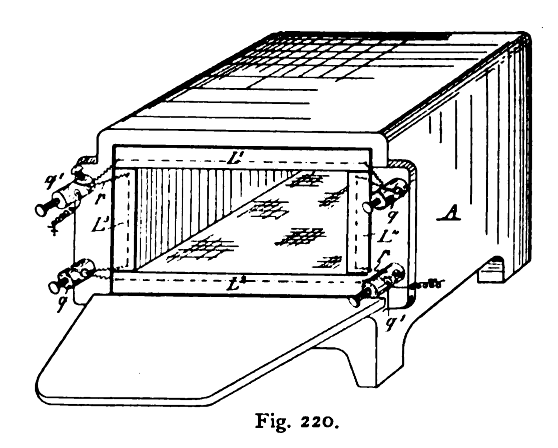


Fig. 220.

Kontaktklemmen q q q^1 q^1 zur Einführung und entsprechenden Verbindung der Stromleitung angeordnet.

Der Deckel B stützt sich auf den Boden des Metallgehäuses A B und ist mit einem Schauloch S versehen, das durch einen Stöpsel C während des Arbeitsganges verschlossen wird.

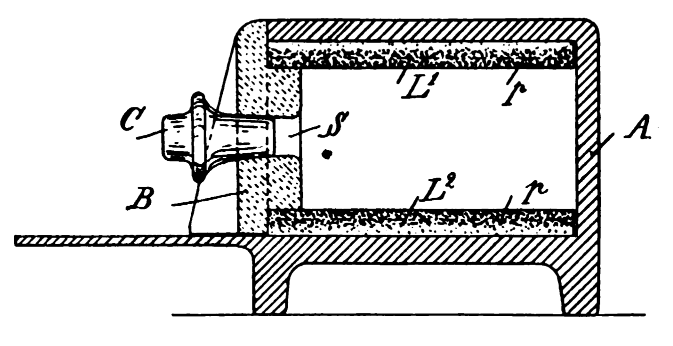


Fig. 221.

Das leichte Ausschalten der einzelnen Heizplatten während des Arbeitsganges ist ohne Weiteres aus Fig. 220 ersichtlich; es brauchen nur nach Abnahme des Deckels B die betreffenden Kontaktschrauben gelöst zu werden, so dass beim Herausziehen einer der vier Platten die Drähte sich aus den Kontaktklemmen herausziehen.

Die zu behandelnden Gaumenplatten werden unmittelbar auf die untere Heizplatte L^2 gelegt und, falls sie stellenweise mit stärkerem, stellenweise schwächerem Porzellanüberzug versehen sind, die entsprechend verschieden starke Heizwirkung durch Ausschalten der betreffenden Heizplatte aus der Stromleitung erzielt.

Ein röhrenförmiger elektrischer Ofen. D. Helbig, Atti R. Acc. dei Linc. Roma [5] **6**, 314—315 (1897). Der Ofen besteht aus einem Kohlenrohr, das zwei durch den aus Magnesia, Asbest oder dergl. gebildeten Boden und Deckel eines Eisenmantels gebohrte Löcher passiert. Lichte Weite des Rohres 2 cm, Wandstärke $^1/_2$ cm. Mit 250 Amp. und 40 Volt soll man eine Weissglut erzeugen können, dass hineingehaltenes Porzellan weich wird. Bei konstantem Strom soll auch die Temperatur des Ofens konstant bleiben. H. D.



METALLOIDE.

Über die **Darstellung des Diamants** hat Qu. Majorana neue Versuche angestellt. Er bediente sich dabei folgenden Apparates: Eine cylindrische Kammer *A* ist oben hermetisch durch ein Eisenstück *E* und unten durch einen Stempel *S* geschlossen. Die Wände dieser Kammer bestehen aus hartem Stahl und werden von aussen durch

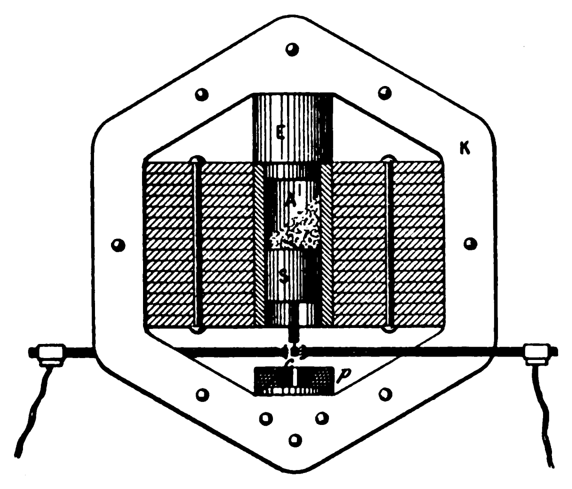


Fig. 222.

15 herumgelegte, durch Bolzen vereinigte eiserne Ringe von 1 cm Dicke unterstützt. Das ganze System wird von einem sechseckigen, ebenfalls aus verbolzten Eisenplatten zusammengesetzten Rahmen umgeben. Der Stempel *S* trägt einen kleinen Cylinder aus weichem Eisen von 1 cm Durchmesser, an welchem das ungefähr 2 g schwere Kohlenstück *C* befestigt ist. Gerade darunter ist in ein ebenfalls aus übereinanderliegenden Eisenplatten bestehendes Eisenstück *p* eine centrale Vertiefung eingelassen, welche beim Niedergehen des Stempels das Kohlenstück aufnehmen soll. Das letztere wird mittels eines Lichtbogens von 25 Amp, und 100 Volt erhitzt. Man lässt nun in der Kammer *A* 70 g Schiesspulver explodieren, wodurch der Stempel mit dem Cylinder heruntergestossen und das Kohlenstück mit ausserordentlicher Gewalt in die enge Vertiefung von *p* hineingepresst wird. Die Kohle wird dabei zum Teil in mikroskopische Diamanten verwandelt, welche sich nach der Berthelot-Moissan'schen Methode und schliesslich durch Schlämmen mit einer Lösung von Jodoform in Bromoform isolieren lassen und alle Eigenschaften der echten Diamanten besitzen. Die Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Diamant lässt sich also auch durch Druck und Hitze allein bewerkstelligen. — (Rend. d. Accad. d. Linc. VI, 1, 1897; Ref.: L'éclairage électr. **13**, 371.) W.



MITTEILUNGEN ÜBER BESTEHENDE UND NEUE ANLAGEN.

Elektromagnetische Aufbereitungsanlage zu Edison, New Jersey, U. S. A. Nachdem, wie Engineering berichtet, die amerikanische Eisenindustrie in den Staaten New York und New Jersey ihre Laufbahn begonnen, später in Pennsylvanien und endlich in den grossen Süd- und Weststaaten Fuss fasste, so dass die zuerst genannten Staaten unter der Konkurrenz der letzten sehr zu leiden hatten, scheinen sich die Verhältnisse jetzt wieder zu Gunsten der Oststaaten zu entwickeln. Vorzüglich angelegte Aufbereitungsanlagen, besonders nach Edison's Systemen, sollen jetzt den Eisenhütten des Ostens hochgradige Erze zu Preisen liefern, welche diesen Werken nicht nur die Konkurrenz im eigenen Lande, sondern auch nach dem Auslande zu ermöglichen versprechen.

Die New York & Pennsylvania Concentrating Works Company hat 16000 Acker (6400 ha) Land angekauft, in welchem sechs breitere und mehrere schmalere Gänge von Magnetit (in Feldspat) fast senkrecht anstehen. Die Gesamtlänge der breiteren Gänge beträgt 21 engl. Meilen (33 km) bei einer durchschnittlichen Breite von 750 engl. Fuss (230 m). Bis zu einer Tiefe von 180 m hat man bis jetzt noch keine Veränderung der Adern festgestellt. Das Lager in der Nähe der neuen Anlage allein würde bei einem täglichen Ausbringen von 5000 Tonnen Erz etwa 100 Jahre vorhalten.

Die Kraftanlage umfasst 7 Maschinen zur Lieferung von 1800 P. S.; 10 Dynamos und zwei Elektromotoren sorgen für Beleuchtung und Kraftübertragung. Die Beleuchtungsanlage allein besteht aus 40 Bogenlampen und 700 Glühlampen, in einem Stromkreise von fast 4 km Länge. 42 km Eisenbahn stellen die Verbindung zwischen den verschiedenen Stationen des Ganzen her. Zwei Trockenbagger, von denen jeder, von 7 Mann bedient, die Hilfe von etwa 200 Arbeitern ersetzt, fassen das Erz mit Schaufeln, um es direkt in die Förderwagen zu heben. Ohne jede Überanstrengung liefern diese beiden Maschinen zusammen 5000 Tonnen Erz täglich. Eine dritte wird zur Reserve noch gebaut. Drei Lokomotiven fördern das Erz zur Mühle, in welche es durch einen elektrischen 7-Tonnenkrahn zunächst auf ein schnelllaufendes Riesenwalzwerk gehoben wird.

Das Heben des Erzes geschieht mit den Wagenkästen, die, oben angekommen, gekippt und wieder auf die Wagen heruntergelassen werden. Über die Dimensionen des Walzwerkes schweigt der Bericht; nur sagt er, dass das Ganze 130 Tonnen, die beweglichen Teile 70 Tonnen schwer seien. Die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen, deren Durchmesser ebenfalls verschwiegen wird, soll etwas weniger wie 1500 m



in der Minute betragen. Die Walzflächen stehen 400 mm voneinander, so dass Stücke von geringerem Durchmesser unbehelligt hindurchfallen können; Wände von 5 Tonnen Gewicht werden mit der grössten Leichtigkeit zerdrückt.

Das Aufgebrochene fällt dann in ein unmittelbar unter dem ersten angeordnetes Walzwerk, dessen Walzflächen 200 mm voneinander entfernt sind. Drei kleinere Walzwerke bringen es dann endlich auf ein Korn von 40 mm. In diesem Zustande geht es durch eine Trockenanlage in ein Lagerhaus Nr. 1.

Über das Prinzip der Walzwerke mag noch hinzugefügt werden, dass der Antrieb in erster Linie die Aufgabe hat, die Walzen auf ihre volle Umdrehungsgeschwindigkeit zu bringen. Ist diese erreicht, so stürzt man das Erz hinein, das nun durch die in der grossen Walzenmasse aufgespeicherte kinetische Energie zerdrückt wird. Alle Walzen werden durch sogenannte Brechdübel von einer genau bemessenen Bruchfestigkeit in ihren Lagern gehalten; sobald daher eine Überlastung der Walzen durch Einfallen von Eisenteilen und anderen sehr harten Gegenständen eintritt, brechen die Dübel und die Walze weicht aus.

In einem weiteren Walzwerkssatze von drei Walzenpaaren wird das Erz nun für einen „14-maschigen" Siebsatz (14 Maschen auf den laufenden englischen Zoll) vorbereitet.

Das von den Sieben abgelieferte Feine geht nun zu der ersten elektromagnetischen Scheidebatterie; während das Grobe wieder auf das Walzwerk gehoben wird. Die Magnetbatterie besteht aus drei übereinander angeordneten Magneten von je 300 mm Durchmesser und 1800 mm Länge, von denen der oberste nur schwach, der zweite stärker und der dritte am stärksten erregt ist. Der oberste Magnet zieht daher das Haltigste aus, während der unterste z. B. noch Durchwachsenes heranzieht, das nur etwa 12 % Paramagnetisches besitzt. Dieses Material geht sofort in ein Walzwerk zum weiteren Aufbrechen. Was auch vom dritten Magneten nicht angezogen wurde, gelangt entweder von hier zur Halde oder zum „Sandhause". Die haltigeren Konzentrate werden getrocknet, in einem 50-maschigen Siebsatze gesiebt, von wo aus das Feine einem Magnetsatze mit 200 mm dicken Magneten, das Grobe einem Feinwalzwerke übergeben wird. Das Zerdrückte nun gelangt ebenfalls auf eine der zuletzt genannten gleiche Magnetbatterie. Die Arbeit setzt sich dann in analoger Weise noch bis zu einer 100 mm-kalibrigen Magnetbatterie fort, von wo aus dann ein Konzentrat mit 67 % *Fe*, 0,030 *P* und 0,015 *S* in Lagerhäuser Nr. 2 und 3 abgeliefert wird. Nach Bedarf entnimmt man die Vorräte von hier, um sie zunächst zu trocknen, mit einem Bindemittel zu mischen und dann zu brikettieren.

Über die Maschinen so wenig wie über die Einzelheiten der Brikettfabrikation finden sich nähere Angaben in dem Berichte. Die Briketts selbst sind 30 mm dick und 75 mm im Durchmesser. Sie sollen folgenden Anforderungen entsprechen. Erstens brauchen sie nur sehr wenig Bindemittel; zweitens sind die Kosten des letzteren nur geringe; drittens sind sie bei hinreichender Porosität nicht hygroskopisch (sie können etwa 26 % ihres Volumens Alkohol aufsaugen; Wasser nehmen sie gar nicht an); viertens besitzen sie eine für den Transport und den im Hochofen auszuhaltenden Druck ausreichende Festigkeit; und endlich fünftens zerfallen sie auch nicht vorzeitig infolge des Erhitzens während des Niederganges im Hochofen.

Die ununterbrochen arbeitende Anlage beschäftigt in jeder Schicht 75, also im ganzen 150 Arbeiter; ausserdem etwa 100 andere Beamte. B.

— Neben den übrigen elektrochemischen Industrien, welche sich an den Niagarafällen bereits angesiedelt haben, ist jetzt auch eine Zweigniederlassung der englischen Firma Albright und Wilson zur Fabrikation von **Phosphor** dort in Betrieb genommen. Man arbeitet nach Readman, wie die Berichte sagen, also nach Wöhler, unter Benutzung elektrischer Energie als Wärmequelle. Vorläufig werden 300 elektr. P. S. von dem neuen Werke benutzt.

— Die gegenwärtige Leistungsfähigkeit der Werke der Castner-Kellner Company zu Weston Point in England beträgt wöchentlich 30 Tonnen Ätznatron und 70 Tonnen Chlorkalk bei einem Kraftverbrauche von 1000 P. S. Eine Vergrösserung der Anlage auf das Doppelte wird in kurzer Zeit in Betrieb kommen; es sind aber auch schon weitere Vorkehrungen getroffen, welche die Produktion dieser Werke bis Juli 1898 auf 120 Tonnen Ätznatron und 280 Tonnen Chlorkalk wöchentlich bringen werden.

— Eine französische Gesellschaft will Hulin's Verfahren, welches schon eine Zeitlang zu Modane in einer Versuchsanlage in Betrieb gewesen ist, in einer 5000 P. S. starken Wasserkraftanlage zu Grenoble ausnutzen. In dem von uns schon mehrfach erwähnten Verfahren wird bekanntlich geschmolzenes Alkalisalz mit flüssiger Bleikathode elektrolysiert, um Alkalihydrate, Alkaliperoxyde u. dgl. aus der Blei-Alkalilegierung zu erhalten.

— Auf der letzten Jahresversammlung der Electro-Chemical Company, London, berichtete die Direktion, dass die Maschinerie und Installationen für 3500 elektr. P. S. fertig, und dass Bestellungen auf Einrichtung weiterer 1600 P. S. ergangen seien. Man erzeuge schon jetzt beträchtliche Mengen ausgezeichneten 70 prozentigen Ätznatrons, eines Chlorkalkes mit 37,5 bis 38 % wirksamem Chlors und 99,8 prozentigen Kaliumchlorates zu Selbstkosten, welche trotz der gegenwärtigen gedrückten Marktpreise noch einen guten Nutzen gewährten. Die Wochenproduktion sei augenblicklich: 70 Tonnen Ätznatron (70 %), 130 Tonnen Chlorkalk (37 bis 38 %) und 5 bis 6 Tonnen sehr reinen Kaliumchlorates. Das japanische Patent sei zu 120000 Mk., die französischen, belgischen und russischen Patente seien zu 340000 Mk. verkauft.

— In Genf ist eine **Calciumcarbid-Fabrik** im Anschluss an die dortige Lichtcentrale errichtet, um die durch Wasserkraft betriebene Gesamtanlage besser auszunutzen. Die Öfen sind grosse cylindrische Tiegel von 1500 mm Durchmesser und 800 mm Höhe. Die Elektroden bestehen aus je sechs Kohleplatten von je 1500 mm Länge, 235 mm Breite und 135 mm Dicke. Als Rohmaterial dient reinster Koks mit etwa 5 % Asche und ein Kalk mit 99 bis 99,5 % *CaO*. Jeder Ofen erfordert einen Strom von 6000 Amp. bei 57 Volt.



NEUE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Handbuch der Ziegelfabrikation. Die Herstellung der Ziegel, Terrakotten, Röhren, Platten, Kacheln, feuerfesten Waren



und aller anderen Baumaterialien aus gebranntem Thon umfassend. Unter Mitwirkung von Baurat Friedrich Hoffmann bearbeitet von K. Dümmler. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.

Es ist für den Berichterstatter eine Freude, ein derartiges Werk durchzusehen. Aus jeder Zeile spricht der wissenschaftlich und besonders praktisch wirklich Sachverständige. Und bei der Wichtigkeit des Gegenstandes für den Metallurgen können wir dieses Werk den Lesern unserer Zeitschrift ganz besonders empfehlen.

Das Handbuch beginnt nach einer kurzen Einleitung mit einer Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der so wichtigen Thonwarenindustrie. Es schliesst sich, bezw. soll sich daran schliessen ein II. Abschnitt über die Rohmaterialien; III. Gewinnung der Rohmaterialien; IV. Vorbereitung der Materialien; V. Formen der Waren; VI. Trocknen; VII. Brennen; VIII. Transportmittel; IX. Mittel zur Verhütung von Unfällen; X. Fabrikleitung, Geschäfts- und Buchführung; XI. Fabrikation einzelner Warengattungen.

Von den in Aussicht genommenen 14 bis 16 Lieferungen (Preis je 2 Mk.) liegen die ersten 6 vor, mit denen das Werk bis in den IV. Abschnitt vorgeschritten ist. Jede Lieferung umfasst 4 Bogen grossen Lexikonformates.

Die Ausstattung ist eine vorzügliche, dem Werte des Ganzen voll entsprechende. B.

Elementare Vorlesungen über Elektricität und Magnetismus von Sylvanus P. Thompson, Prof. der Physik am techn. College zu London. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. A. Himstedt. II. Aufl. Verlag der Laupp'schen Buchhandlung, Tübingen. 1897. Preis 7 Mk., geb. 8 Mk.

Wir haben schon mehrfach Gelegenheit gehabt, auf die klare Darstellungsgabe des wohlbekannten Verfassers hinzuweisen. Sie zeichnet auch dieses Lehrbuch in hervorragender Weise aus. Aber während die meisten Abschnitte des Werkes auf den heutigen Stand der Wissenschaft und Erfahrung gebracht worden sind, stellt der Autor bei der Elektrolyse noch die Anschauungen von Grotthus in den Vordergrund, und kommt, abgesehen von einer ganz schüchternen Andeutung der Vermutung von Helmholtz bezüglich der Existenz freier Atome in Elektrolyt-Lösungen, über Clausius nicht hinaus. Die in den Kapiteln III und XI vertretenen Anschauungen können wir demnach nicht mehr teilen. Die übrigen 12 Kapitel verdienen aber alle Anerkennung. B.

Die elektrischen Beleuchtungsanlagen. Von Dr. Alfred Ritter von Urbanitzky. III. Auflage. Verlag von A. Hartleben, Wien, Pest, Leipzig. Preis 3 M.

In der Neubearbeitung des bekannten kleinen Werkes wurden mit Rücksicht auf die in demselben Verlage erschienenen Sonderabhandlungen über die betreffenden Spezialgebiete die elektrischen Leitungen, Photometrie, Messapparate u. a. unberücksichtigt gelassen. Auch wurde von der Beschreibung einzelner Beleuchtungsanlagen abgesehen, so dass der vorliegende Band über den jetzigen Stand der Beleuchtungstechnik nur eine allgemeine Übersicht zu geben bestrebt ist. B.

Praktisches Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbidfabrikation. Von G. Pelissier, deutsch von Dr. A. Ludwig. Verlag von S. Calvary & Co., Berlin. 1898. Preis geb. 6 Mk.

Der Übersetzer nennt das von ihm bearbeitete Originalwerk ein „klassisches". Nun, ohne den ersten Autor tadeln zu wollen, so können wir uns doch diesem Urteile nicht anschliessen. Das Calciumcarbid betreffend, könnten wir die Arbeit vielleicht zutreffender als einen Versuch bezeichnen, den Stand dieser Industrie zu Ende des Jahres 1896 zu skizzieren. Heute ist das Buch schon gänzlich veraltet. Die im ersten Aufblühen befindliche Industrie geht in einem Tempo vorwärts, welches die Darstellung des Ganzen in einem abgeschlossenen Handbuche als eine mindestens undankbare Aufgabe erscheinen lässt. Ein Buch, das den Fortschritten auf diesem Gebiete Rechnung tragen wollte, müsste alljährlich, ohne grosse Verspätung in neuer Auflage erscheinen. B.

Calciumcarbid und Acetylen. Ihr Wesen, ihre Darstellung und Anwendung für die Bedürfnisse der Praxis dargestellt von Fr. Liebetanz, Sekretär des Calciumcarbid- und Acetylengas-Vereins. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1898. Preis 8 M.

Der Schwerpunkt dieses Werkes liegt augenscheinlich in der Darstellung der Entwicklung der Acetylen-Beleuchtungstechnik. Die Geschichte des Calciumcarbides, die Apparate und Verfahren seiner Darstellung, also gerade die den Elektrochemiker am meisten interessierenden Abschnitte einer die im Titel genannten Gegenstände behandelnden Arbeit sind hier leider nicht mit der wünschenswerten Gründlichkeit und dem nötigen Verständnis bearbeitet. Die Tendenz in dem ersten Teile des Buches: „nieder mit den Bullier'schen Patenten" tritt so schroff hervor, dass sich der Herr Verfasser in seinem Kampfeifer stellenweise zu Behauptungen hinreissen lässt, welche der thatsächlichen Unterlage entbehren. Solches Vorgehen kann dem an sich berechtigten Versuche, ein zu Unrecht bestehendes Patent zu vernichten, nur schädlich werden. B.

Notes et Formules de l'ingénieur, du constructeur-mécanicien, du métallurgiste et de l'électricien par Barre et Vigreux. 11. Aufl. Verlag von E. Bernard & Cie., Paris. 1897.

Dieses Notiz- und Tabellenwerk verdient die besondere Beachtung derjenigen Ingenieure und Metallurgen, welche mit dem Auslande zu thun haben. Seine Benutzung wird durch ein am Schlusse des Werkes angefügtes technisches Wörterbuch in Französisch-Englisch-Deutsch sehr erleichtert. Das nützliche Werk kann gewiss empfohlen werden. B.

In den Enke'schen Sammlungen chemischer und elektrotechnischer Vorträge erschienen neu:

Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik Transvaal. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. 1897. Preis 1 Mk.

Über die Planté-Akkumulatoren. Von Dr. P. Schoop. Preis 1 Mk.

Beide Abhandlungen sind sehr lesenswert. B.

Von periodisch erscheinenden Werken, auf die wir stets empfehlend hinweisen konnten, und deren heute vorliegenden Ausgaben auch alle Anerkennung verdienen, gingen uns zu:

Anton von Kerpely's **Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik** im Jahre 1893. Von Th. Beckert,



Direktor der königl. Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg. N. F. 10. Jahrgang. (Der ganzen Reihe 30. Jahrgang.) Verlag von Arthur Felix, Leipzig. 1897.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte. Herausgegeben von Dr. K. Strecker. IX. Jahrgang. (Das Jahr 1895.) 3. und 5. Heft. Verlag von J. Springer, Berlin. 1897.

Berg- und Hüttenkalender für das Jahr 1898. 43. Jahrgang. Verlag von G. D. Bädeker, Essen. 1897.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Von der Aachener Vertretung der Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. Nürnberg wurde uns ein äusserst geschmackvoll ausgestattetes **Album** der von dieser Firma **bisher ausgeführten Elektricitätswerke** überreicht. Der stattliche Band stellt der Leistungsfähigkeit des bekannten Geschäftes ein glänzendes Zeugnis aus; er enthält sehr wertvolle Beiträge zur Geschichte der Elektrotechnik. Einer Verwaltungsbehörde wird allerdings mit der Ausgabe dieses seinen Verfassern in jeder Beziehung zur Ehre gereichenden Werkes nicht gedient sein, nämlich derjenigen der Stadt Christiania. Sie hat in einem von der Natur mit grossartigen Wasserkräften ausgestatteten Energiecentrum eine Dampfmaschinenanlage zum Betriebe ihres Werkes gewählt.

B.

Eine neue, reich und klar illustrierte und sehr übersichtlich angeordnete **Preisliste** der Firma C. & E. Fein in Stuttgart enthält Zusammenstellungen über Leistungen und Preise von Dynamomaschinen und Umformern für elektrolytische Zwecke, über Hilfsapparate, Geräte und Materialien für derartige Anlagen, auch unter Berücksichtigung des Akkumulatorenbetriebes.

Karthaus & Co., Dresden-Pieschen, **Hölzerne Riemenscheiben.** Preisliste.

Prometheus, Frankfurt a. M. **Elektrische Koch- und Heizapparate.** Preisliste.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 6. Januar 1898:

Quintaine, Lepsch & Weil, Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen. Q. 319 vom 14. 5. 97. — Kl. 48.

Am 10. Januar 1898:

Bergmann, elektrische Ofenanlage. B. 21495 vom 8. 10. 97. — Kl. 40.

Döllner, Darstellung von Metallen oder Legierungen. D. 8025 vom 9. 2. 97. — Kl. 40.

Am 13. Januar 1898:

Dettmar, Flüssigkeitswiderstand, bei welchem das Gefäss mit beiden Elektroden beweglich ist. D. 8116 vom 12. 3. 97. — Kl. 21.

Marckwald, Elektroden für Akkumulatoren. M. 13431 vom 25. 11. 96. — Kl. 21.

Niewerth, Verfahren zur Metallgewinnung. N. 4003 vom 20. 2. 97. — Kl. 40.

Patten, elektrisches Schmelzverfahren. P. 8721 vom 15. 2. 97. — Kl. 40.

Am 20. Januar 1898:

Hubbell & Boland, Elektrodenträger für tragbare Batterien. H. 18410 vom 2. 3. 97. — Kl. 21.

Industriewerke Kaiserslautern, Metall- und Porzellan-Fabrikation, G. m. b. H., Element. J. 4431 vom 13. 8. 97. — Kl. 21.

von Tunzelmann, Elektroden für Schweiss-, Löt- u. dgl. Zwecke. T. 5479 vom 9. 7. 97. — Kl. 49.

Am 24. Januar 1898:

Pollak, Formierung für Akkumulator-Elektroden. P. 9166 vom 9. 9. 97. — Kl. 21.

The Sulphide Corporation (Ashcroft's Prozess) Ltd, elektrolytische Verarbeitung von kupfer- und eisenhaltigen Zinkerzen. S. 9679 vom 6. 8. 96. — Kl. 40.

Am 27. Januar 1898:

Lessing, Herstellung eines elektrisch leitenden und eines isolierenden Körpers aus Theer, Asphalt u. dgl. Stoffen. L. 10889 vom 24. 11. 96. — Kl. 12.

Am 31. Januar 1898:

Nernst, Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht. N. 4130 vom 5. 7. 97. — Kl. 21.

Gannelin, Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelblei und Schwefelsilber. G. 11915 vom 8. 11. 97. — Kl. 40.

Langbein & Co., Vorrichtung zur Massengalvanisierung. L. 11734 vom 12. 11. 97. — Kl. 48.

Patenterteilungen.

Erteilt am 3. Januar 1898:

Bohne, Verarbeitung der Schlacken vom Zinnerzschmelzen. Nr. 96198 vom 10. 3. 97. — Kl. 40.

Placet, Verfahren zum Reinigen von Aluminium. Nr. 96233 vom 25. 12. 96. — Kl. 40.

Becker, Verfahren zur Auslaugung und Amalgamation von Edelmetallen. Nr. 96234 vom 31. 1. 97. — Kl. 40.

Peters, Dreiherd-Flammofen. Nr. 96235 vom 29. 4. 97. — Kl. 40.

Am 10. Januar 1898:

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Verfahren zur Darstellung labiler unsymmetrischer Alkamine der cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. Nr. 96362 vom 3. 2. 97. — Kl. 12.

Goldschmidt, Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden. Nr. 96317 vom 13. 3. 95. — Kl. 40.

Am 17. Januar 1898:

Bergmann, Verfahren zur Darstellung von Graphit. Nr. 96427 vom 9. 5. 97. — Kl. 12.

Monterde, Chavant & George, geschlossenes Sekundärelement. Nr. 96428, Zus. z. P. 92328 vom 16. 2. 97. — Kl. 21.

Elektricitäts-Gesellschaft Triberg, G. m. b. H., Traggerüst für Akkumulator-Elektroden. Nr. 96429 vom 6. 4. 97. — Kl. 21.



Canning, Anode. Nr. 96432 vom 10. 8. 97. — Kl. 40.
Störmer, Waschapparat für Amalgam. Nr. 96386 vom 10. 7. 97. — Kl. 75.

Am 31. Januar 1898:

The Cox Thermo-Electric Company Ltd., Thermosäule. Nr. 96660 vom 10. 6. 96. — Kl. 21.
Krebs, Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkörpern. Nr. 96661 vom 14. 10. 96. — Kl. 21.
Rowbotham, Zweiflüssigkeits-Batterie mit Expansionskammer. Nr. 96662 vom 29. 11. 96. — Kl. 21.
Vanghan-Sherrin, Elektrode für Akkumulatoren. Nr. 96663 vom 13. 12. 96. — Kl. 21.
Jeanty, Element. Nr. 96664 vom 10. 3. 97. — Kl. 21.
Fabian, Elektroden. Nr. 96665 vom 16. 4. 97. — Kl. 21.
Heil, Element. Nr. 96666 vom 22. 6. 97. — Kl. 21.
Rathenau & Sutter, Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen. Nr. 96672 vom 15. 3. 96. — Kl. 40.
Campbell & Kerry, Röstverfahren für edelmetallhaltige Erze. Nr. 96673 vom 2. 2. 97. — Kl. 40.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 1. Januar 1898:

Kiesewetter, Carbide. Nr. 27744 von 1896.
Etard, Gold, Silber, Kupfer aus Erzen. Nr. 880 von 1897.
Wichmann, Gold aus Erzen. Nr. 1778 von 1897.
Nash, Apparat für galvanostegische Zwecke. Nr. 14708 von 1897.
Woltereck, Bleiweiss. Nr. 19179 von 1897.
Hart, Akkumulatoren. Nr. 21705 von 1897.
Soden, Verfahren und Apparat zur elektrischen Verarbeitung von Erzen. Nr. 22203 von 1897.

Am 8. Januar 1898:

Handcock und Dykes, Akkumulatorelektroden. Nr. 1203 von 1897.
Wade, Akkumulator. Nr. 1430 von 1897.
Hodgson, Gold aus Erzen. Nr. 1508 von 1897.
Dumoulin, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Fällung von Kupfer und anderen Metallen auf rotierenden Kernen. Nr. 2710 von 1897.
Becker, Edelmetalle. Nr. 7218 von 1897.
Patten, Ofen. Nr. 17018 von 1897.
Motz und Welch, Verfahren und Apparat zur Scheidung von Metallen aus Erzen und Lösungen. Nr. 25400 von 1897.
Bennert, Akkumulatorelektroden. Nr. 26441 von 1897.

Am 15. Januar 1898:

Rochatte, Elemente. Nr. 24019 von 1896.
Darling und Harrison, Diaphragma. Nr. 22236 von 1897.

Am 29. Januar 1898:

Angel, Verarbeitung von Zink- und Bleierzen. Nr. 1034 von 1897.
Preston, Verarbeitung von Gold-, Silber- und Nickelerzen. Nr. 6051 von 1897.
La Societe Italiane dei Forni Elettrici, Öfen. Nr. 14247 von 1897.
Hanscom und Hough, Elemente. Nr. 25703 von 1897.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Hauptversammlung 1898 betreffend.

Der Vorstand hat beschlossen, die Hauptversammlung 1898 in Leipzig, und zwar in den Tagen vom 13. bis 16. April abzuhalten. Anträge für die Versammlung und Wünsche für die Zeiteinteilung werden baldigst an die Geschäftsstelle erbeten.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 568. Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.
„ 569. Elektrochem. Werke Rheinfelden m. b. H., Rheinfelden (Baden).

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 625. Schwarzschild, Alexander, Bankier, Frankfurt a. M., Kaiserstrasse 7.
„ 626. Helbig, Dr. Demetrio, Assistent für Chemie an der Universität, Rom, Instituto chimico.
„ 627. Hammerschmidt, Dr. Richard, Elektrochemiker, Oberingenieur der Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, Gugelstrasse 54.

Adressenänderungen.

Nr. 390. Dr. von Grätzel, jetzt: Köpenick bei Berlin, Nitritfabrik.
„ 611. Dr. H. Freudenberg, jetzt: Frankfurt a. M., Gutleutstrasse 215.
„ 39. Dr. Cohen, jetzt: Hannover, Königsstrasse 12.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 17. 5. März 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN.

Von *L. Glaser*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen).

(Fortsetzung.)

Kapitel X.

Die Versuchselektrode ist Anode.



Als Kathode dient jetzt die mit Luftsauerstoff beladene platinierte Elektrode und wir müssen deswegen schliessen, dass schon von Anfang an ein ziemlich starker Strom durch die Lösung geht; es muss ja nur die Arbeit geleistet werden, die er forderlich ist, um den Sauerstoff vom Partialdruck $^1/_5$ auf den Druck von einer Atmosphäre zu bringen. Dieser Wert ist aber nur sehr gering; er beträgt nur 0,020 Volt.

Säuren.

Der Elektrolyt war 0,1 normale Schwefelsäure. Die Einzelheiten des Versuches sind analog den oben beschriebenen. Auch hier wurden die Ablesungen nach verschiedenen Zeiträumen vorgenommen, 1) sofort nach Einschaltung, 2) nach einer halben Minute, 3) nach einer Minute.

Die Anfangsausschläge des Galvanometers sind mit 0 bezeichnet. Die Nadel bekam sofort nach dem Einschalten einen kleinen Ruck, kehrte aber dann wieder zur 0-Lage zurück.

Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_1}{de}$
0,050	0	0	0	
0,121	0	0	0	
0,170	0	0	0	
0,215	0	0	0	
0,380	0	0	0	
0,492	0	0	0	
0,600	0,2	0,1	0,1	2
0,650	0,30	0,1	0,1	2
0,710	0,5	0,10	0,1	3
0,800	0,6	0,75	0,5	11
0,896	5,9	3,9	3,1	55
0,980	15,2	10,6	8,2	111
1,085	42,4	28,5	22,8	259
1,150	58,0	41,5	34,6	240
1,223	75,6	58,5	51,0	241
1,325	99,0	92,0	85,0	229

Die ersten Werte bis ca. 0,6 Volt sind mit 0 bezeichnet, bei Anwendung eines empfindlichen Galvanometers sind auch hier Zahlen für die einzelnen Ausschläge gefunden worden. Dieselben steigen langsam bis 0,6 Volt an, um hier einen starken Knick zu bekommen. Vergleichen wir diese Kurve mit der ersten (Seite 375), so finden wir in dieser auch den Wert 0,6 Volt wieder, denn bei

diesem Betrag der elektromotorischen Kraft steigt die Kurve etwas steiler an.

Unsere Vermutung, dass schon von Anfang an ein kräftiger Strom durch die Lösung gehen würde, hat sich nicht bestätigt. Kontrollversuche zeigten, dass der Verlauf der Kurve immer der gleiche ist. Bei den verschiedensten Konzentrationen der Säure wurde immer wieder der Anfangswert 0,6 Volt gefunden.

Die Basen.

Sehr interessant gestalten sich hier die Verhältnisse. Untersucht wurden Lösungen von Kalium- und Natriumhydroxyd. Um einen genauen Einblick in die Vorgänge zu bekommen, die sich unterhalb 0,6 Volt abspielen, wurde wieder das ganz empfindliche Galvanometer ($1{,}15 \cdot 10^{-9}$ Amp. für 1 mm Ausschlag) angewandt. Dadurch werden die Ausschläge, die man bei den früheren Versuchen gar nicht messen konnte, besser erkennbar wie der folgende Versuch zeigt. Nach jeder Ablesung wurde die Flüssigkeit mit einem Glasstabe umgerührt, um etwaige Konzentrationsänderungen auszugleichen.

Volt	n_1 (sofort)	n_2	n_3	$\frac{di_3}{de}$
0,100	3,2	2,8	2,1	
				37
0,200	7,55	6,4	5,8	
				33
0,300	12,85	10,2	8,5	
				30
0,400	20,4	13,3	11,5	
				91
0,505	29,3	23,2	20,6	

Bis jetzt steigt die Kurve ungefähr proportional der elektromotorischen Kraft an. Die jetzt sehr deutlich erkennbaren Wert sind auf voriger Seite mit o bezeichnet.

0,590 Volt	454	465	475	$54 \cdot 10^2$
0,690 „	—	—	ca. 5000	$45 \cdot 2 \cdot 10^8$.

Der Wert der Ausschläge bei 0,590 Volt steigt langsam an.

Bei 0,690 Volt ist der Strom ungefähr 5000 der angenommenen Einheiten ($6 \cdot 10^{-5}$ Amp.). Zu gleicher Zeit setzt eine sehr lebhafte Gasentwicklung ein; an der Spitze entwickeln sich Sauerstoffbläschen. Der Sprung ist so scharf und charakteristisch, wie er bei keinem andern auch nur annähernd gefunden wurde. Deswegen ist auch der Zersetzungspunkt sehr scharf zu 0,59 Volt anzugeben. Die Korrektion für *iw*, welche hier ziemlich beträchtlich ist, ist angebracht worden. Vergleichen wir jetzt die bei Säuren und Basen gefundenen Werte mit einander. Entgegen unserer Ansicht, dass schon von Anfang an ein relativ starker Strom durch die Lösung gehen würde und sich an der Spitze Sauerstoffbläschen zeigen würden, konnte nur ein sehr schwacher Strom wahrgenommen werden, dessen Grösse nur mit dem empfindlichen Galvanometer bestimmt werden konnte. Bei 0,1 Volt war dieser Strom gleich $4 \cdot 10^{-8}$ Amp. und stieg bis 0,505 Volt auf $3 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ Amp. an. Bei 0,59 Volt tritt nun sowohl bei den Säuren wie hauptsächlich bei den Basen ein Umschwung ein. Die Kurve steigt in beiden Fällen steiler an, bei den Säuren weniger, fast senkrecht bei den Basen. Bei 0,69 Volt ist bei letzteren der Strom schon $6 \cdot 10^{-5}$ Amp. Nunmehr wissen wir auch, woher die Erhöhung bei 0,5 — 0,6 Volt kam, die wir bei unseren früheren Versuchen immer bemerkten.

Benutzen wir zur weiteren Erklärung des vorliegenden Phänomens unsere früher Seite 379 aufgestellte Regel. Der Punkt, bei welchem ein Ion aus dem elektrisch geladenen in den neutralen Zustand übergeht, ist besonders scharf zu erkennen, wenn das betreffende Ion in der Lösung in grosser Menge vorhanden ist.

Der Punkt 0,590 Volt ist aber bei beiden, sowohl bei Säuren, wie bei Basen, an derselben Stelle gefunden worden. Es wird das demnach ein Punkt sein, bei welchem sich ein Ion abscheidet, das in beiden Lösungen vorhanden ist. Ferner ist das betreffende Ion ein Anion und muss nach unserer Regel in der Base in weit grösserer Menge als in der Säure vorhanden sein. Die Anionen können aber nur folgende sein:

a) bei der Schwefelsäure

$$H\bar{S}O_4 \quad \bar{\bar{S}}O_4 \quad \bar{O}H \quad \bar{\bar{O}}$$

b) bei der Kalilauge

$$\bar{O}H \quad \bar{\bar{O}}$$

Auf Grund einer früher gelegentlich von Herrn Prof. Küster geäusserten Vermuthung kann man die Existenz von doppelt geladenen Sauerstoffionen in Lösungen annehmen, nach seiner Meinung ist nämlich H_2O aufzufassen als eine sehr schwache zweibasische Säure, die das erste Wasserstoffion, wie stets zu beobachten, viel leichter als das zweite abspaltet.

$$H_2O = \overset{-}{O}H + \overset{+}{H},$$
$$OH = \bar{\bar{O}} + H.$$

Zwar ist bis jetzt noch nichts gefunden worden, was auf die Existenz von $\bar{\bar{O}}$ hinwies. Überall, wo der Sauerstoff bei elektrochemischen Vorgängen

in Reaktion trat, that er das nach den bisherigen Anschauungen nur als Hydroxylion.

Beiden Lösungen sind dem obigen zufolge nur die Anionen des Wassers gemeinsam. In der Base kommen aber die Hydroxylionen in weit grösserer Anzahl vor als in der verdünnten Schwefelsäure.

Wir müssen daher schliessen, dass bei 0,59 Volt sich das Hydroxylion abscheidet. Nachdem dasselbe seine negative Ladung an die Anode abgegeben hat, ist es als neutrales OH nicht mehr beständig, sondern zersetzt sich nach der Gleichung

$$4\, OH = 2\, H_2O + O_2$$

in Wasser und Sauerstoff, den wir dann an der Anode entweichen sehen.

Vorher haben wir immer angenommen, dass zur Abscheidung des Sauerstoffs der Wert = 0 erforderlich ist, weil wir ja eine mit Luftsauerstoff beladene Platinelektrode verwendeten. Hierbei fanden wir 1,08 Volt notwendig, um den Wasserstoff abzuscheiden. Nun sehen wir aber, dass zur Erzielung einer flotten Elektrolyse auch für den Sauerstoff ein Wert von 0,59 Volt notwendig ist. Diese beiden Punkte werden sich superponieren bei einer Kurve, die mit zwei gleichen Platinelektroden erhalten wird. Als Zersetzungspunkt, der nunmehr sehr deutlich zu Tage tritt, muss man die zur Abscheidung des Wasserstoffes und des Hydroxylions erhaltenen Werte addieren. So findet man für Säuren und Basen den gemeinsamen Wert 1,67 Volt.

Derselbe ist nun aber schon lange bekannt. Ihn fanden ja Helmholtz, Le Blanc und andere bei den Untersuchungen über Zersetzungsspannung.

Nach den Anschauungen, die wir uns jetzt über die Zersetzung des Wassers gebildet haben, müssen wir den Vorgang so auffassen, dass einerseits H-Ionen aus den elektrischen in den unelektrischen Zustand übergehen, andererseits dasselbe bei den Hydroxylionen geschieht. Ausserdem ist aber schon bei 1,08 Volt eine Wasserstoffentwicklung und zwar eine sichtbare konstatiert worden und müssen sich demgemäss auch Anionen an der Anode abgeschieden haben. Das Hydroxylion kann aber hierbei seine Ladung nicht abgegeben haben, denn die Verhältnisse, die die Abscheidung dieses Ions bedingen, sind ja im Vorhergehenden gekennzeichnet worden. Es scheint also nichts weiter übrig zu bleiben, als anzunehmen, dass hierbei doppelt geladene Sauerstoffionen sich abgeschieden haben. Ob dieselben beide Ladungen zugleich abgegeben und als O_2 die Lösung verlassen haben, oder ob, was wohl weniger wahrscheinlich ist, dieselben nur eine Ladung abgaben, ändert an der obigen Betrachtung gar nichts.

Wir können demnach von einem doppelten Zersetzungspunkte des Wassers sprechen, einmal bei 1,08 Volt und dann bei 1,67 Volt. Jetzt wird uns auch der Vorgang in der Gaskette vollständig klar. Hier geht der Sauerstoff durch Vermittlung des Platinschwarzes als doppelt geladenes O-Ion in Lösung, deswegen zeigt sich auch die elektromotorische Kraft der Gaskette zu 1,08 Volt. Der Vorgang lässt sich hierbei durch folgende Formel ausdrücken

$$2\, \overset{+}{H} + \overset{--}{O} = H_2O,$$

es ist der einfache Prozess der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff.

Dagegen tritt bei der Zersetzung einmal der Vorgang ein, den die obige Gleichung skizziert, doch sind in der Lösung sicherlich nur sehr wenig $\overset{--}{O}$-Ionen vorhanden; deswegen ist auch der Zersetzungspunkt so schwach und kann nur verstärkt werden durch Wahl einer sehr grossen und einer sehr kleinen Elektrode. Dagegen sind relativ viel mehr Hydroxylionen vorhanden und deswegen wird sich auch bei der Zersetzung von angesäuertem Wasser der ganze Vorgang nur in der Weise abspielen, dass an der Kathode sich $\overset{+}{H}$-Ionen abscheiden, an der Anode dagegen $\overset{-}{OH}$-Ionen, die dann sekundäre Prozesse nach ihrer Entladung eingehen können. Ähnlich muss sich auch bei einer konzentrierten Salzsäure das $\overset{--}{O}$-Ion leichter abscheiden wie das $\overset{-}{Cl}$-Ion, aber dieses seinerseits wieder leichter als das Hydroxylion. Der Hauptmenge nach also wird sich Chlor bilden, da ja $\overset{--}{O}$ nun in äusserst geringer Menge vorhanden ist.

Fassen wir nun noch einmal die im II. Teil erhaltenen Resultate zusammen.

Der Wert der Gaskette zeigt sich auch bei der Zersetzung des Wassers wieder; Bildung und Zersetzung des Wassers ist demnach ein streng reversibler Prozess.

Man kann von einem zweifachen Zersetzungspunkt des Wassers sprechen.

Zur Erklärung der Vorgänge scheint es notwendig, das Vorhandensein von doppelt geladenen Sauerstoffionen anzunehmen.

III. Teil.

Die Zersetzung der gelösten Stoffe.

Schon bei den früheren Untersuchungen machte ich die Bemerkung, dass bei der verdünnten Schwefelsäure, trotzdem der Wert von 0,6 Volt überschritten war, an der kleinen Platinanode doch eine deutliche Gasentwicklung nicht eintrat, sondern erst einige Zehntel Volt später. Analog wurde an der Kathode bei der Untersuchung von Kalilauge oder Natronlauge bei 1,08 Volt zwar ein Sprung, aber keine Gasentwicklung beobachtet, letztere trat erst auf, nachdem 1,5 Volt überschritten worden war. Um aber die Verhältnisse oberhalb 1,08 Volt zu untersuchen, musste die Versuchsanordnung völlig verändert und hauptsächlich an Stelle des empfindlichen Galvanometers ein weniger empfindliches angewendet werden, weil nunmehr der die Lösung durchfliessende Strom eine relativ beträchtliche Grösse erreicht.

Le Blanc*) hat neben dem Wasserzersetzungspunkt auch für Metall ausscheidende Lösungen den Zersetzungspunkt bestimmt. Derselbe zeigt sich hier besonders scharf und ist das Potential, das die Kathode beim Zersetzungspunkt gegen die Lösung zeigt, gleich dem Potential, das das betreffende Metall, als Elektrode in die Lösung gebracht, gegen dieselbe zeigen würde. Ausserdem konstatiert er überall additive Verhältnisse. Hieraus ist zu schliessen, dass jedem Ion, sowohl dem Anion wie dem Kation, eine gewisse Gegenkraft innewohnt, die erst überwunden werden muss, ehe das Ion abgeschieden werden kann. Da beim Zersetzungspunkte die Ionen die Lösung paarweise verlassen, so muss die aufzuwendende Kraft resultieren aus der Summe der beiden Gegenkräfte. Erst wenn diese erreicht oder überschritten ist, ist eine konstante Elektrolyse möglich.

Ist diese Gegenkraft bei einem gewissen positiv geladenen Ion grösser als die dem Wasserstoffion innewohnende, so wird jetzt erst das letztere in den unelektrischen Zustand übergeführt werden. Dieser Fall tritt ein bei den Lösungen, die kein Metall abscheiden, wenn sie vom Strom durchflossen werden. Gerade die hierbei auftretenden Erscheinungen sollen im folgenden einer genauen Prüfung unterzogen werden. Oberhalb des Wasserzersetzungspunktes werden die Ströme gegen die bis 1,08 Volt erhaltenen relativ sehr gross, so dass man jetzt mit einem gewöhnlichen Wiedemann'schen Galvanometer sehr gut auskommt. Das Arbeiten mit diesem Instrument ist wegen der grossen Dämpfung viel bequemer und besonders auch viel genauer. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde zu $3,2 \times 10^{-6}$ Amp. für 1 mm Ausschlag gefunden.

Der Zersetzungsapparat hat jetzt eine etwas modifizierte Form erhalten, die sich für die folgenden Versuche besonders gut eignete. In ein grosses Becherglas tauchte eine amalgamierte Zinkplatte (20×10 cm); dieselbe hatte an ihrem oberen Teil einen Ansatzstreifen mit einer Klemmschraube. Durch einen Heber aus einer 8 mm weiten Glasröhre wurde die Kommunikation mit dem früher allein als Zersetzungszelle benutzten Gefässe hergestellt. Die grosse platinierte Elektrode war wieder ausserhalb der Stromlinien angeordnet. Über etwaige Bedenken wegen zu grossen Stromwiderstandes der Zelle u. s. w. half einfach das Ergebnis hinüber, dass der Punkt 1,08 bei allen Versuchen sich an der gleichen Stelle zeigte; doch wurde auch hier der Widerstand nach der Methode von Kohlrausch bestimmt und die sich ergebenden Korrektionen angebracht. Bei den Säuren wurde anstatt der Zinkplatte die früher erwähnte Bleiplatte als Arbeitselektrode benutzt.

Zuerst muss nachgewiesen werden, dass, wenn nur ein Anion und Kation in Lösung sind, man auch nur von einem Zersetzungspunkte sprechen darf, und wenn die Methode richtig ist, auch nur einen beobachten darf.

Kapitel XI.

Gleichheit der Anzahl der Zersetzungspunkte mit der der vorhandenen Ionengattungen.

Bei wässerigen Lösungen kann ein einziges Kation nur in der Form von H-Ionen in der Flüssigkeit vorhanden sein, denn diese sind ja hier immer vorhanden. Verdünnte Schwefelsäure hat ebenfalls als Kationen nur Wasserstoffionen; es müsste demnach an der Kathode sich nur 1,08 Volt bemerkbar machen, im übrigen aber die Kurve ohne Knick in gleicher Neigung gegen die Abscissenachse ansteigen. Die Ablesungen fanden nach einer halben bezw. nach einer Minute statt.



*) l. c.

Volt	$^1/_2$ Min.	1 Min.	$\frac{di_2}{de}$
0,050	0	0	
0,163	0	0	0
0,285	0,1	0,1	1
0,400	2,16	2,06	17
0,610	2,64	2,60	2,7
0,710	2,64	2,40	— 2
0,910	2,88	2,55	0,8
1,050	7,4	7,30	34
1,200	72,1	73,30	444
1,430	190,0	186,9	499
1,580	271,4	268,2	540
1,740	357,3	353,3	536
1,935	462,1	452,4	508
2,110	559,2	544,1	525
2,290	652,0	639,0	527

Hierdurch ist der Beweis unzweifelhaft dafür erbracht, dass oberhalb 1,08 Volt die Kurve geradlinig ansteigt, denn die oben gefundenen Werte liegen fast alle auf einer geraden Linie.

Auch ersieht man es direkt aus dem Differentialquotienten $\frac{di}{de}$, der die Änderung der Stromintensität mit wechselnder elektromotorischer Kraft angiebt. Die Werte sind oberhalb des Zersetzugspunktes fast innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gleich.

Kapitel XII.

Die Zersetzungspunkte der Anionen.

Betrachten wir die Sauerstoffpolarisation bei der verdünnten Schwefelsäure, so finden wir, dass die Kurve von 0,59 Volt nur schwach ansteigt, sodann aber bei 0,9 Volt einen starken Knick bekommt und nun steil ansteigt. Zu gleicher Zeit setzt die Sauerstoffentwicklung ein und nunmehr steigen kontinuierlich eine grosse Menge feiner Bläschen von der Platinspitze auf.

Von den Anionen kommen aber nur noch $H\bar{S}O_4$ und $\bar{\bar{S}}O_4$ in Frage. Einem von diesen muss der Sprung zugerechnet werden. In der verdünnten ($^1/_{10}$ normalen) Schwefelsäure werden wohl relativ wenig $H\bar{S}O_4$-Ionen vorhanden sein, der Knick ist aber so scharf, dass er nach den früheren Ergebnissen einem Ion zuzuordnen ist, das sehr reichlich in der Lösung vorhanden ist. Derselbe ist deswegen wohl dem $\bar{\bar{S}}O_4$-Ion eigentümlich. Es spricht die ganze Erfahrung über die Bildung von $H_2S_2O_8$ dafür. Die Ausbeute an Überschwefelsäure ist besonders reichlich bei konzentrierter Schwefelsäure und bei grossen Stromdichten. Es ist ferner erklärlich, dass das sonst an der Kathode sich ausscheidende $\overset{+}{H}$-Ion nur schwierig als $H\bar{S}O_4$-Ion an der Anode herausgehen wird und deswegen muss zur Überwindung dieser Gegenkraft eine grössere elektromotorische Kraft aufgewendet werden, wie für das $\bar{\bar{S}}O_4$-Ion.

Nichtsdestoweniger wurde aber doch noch ein Versuch gemacht, der dann sofort entscheiden liess, welches von beiden Ionen zu wählen sei. $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen und praktisch wohl fast keine $H\bar{S}O_4$-Ionen sind in den Sulfaten vorhanden. Tritt hier wieder bei 0,9 Volt der Sprung deutlich auf, so ist es das $\bar{\bar{S}}O_4$-Ion, welches abgeschieden wird, Untersucht wurde Magnesiumsulfat, das aus dem oben erwähnten Grunde mit etwas verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert worden war. Genau derselbe Wert wurde auch hierbei gefunden und wurde die zur Abscheidung des $\bar{\bar{S}}O_4$-Ions aufzuwendende elektromotorische Kraft zu 0.87 Volt bestimmt. Unentschieden muss hier bleiben, ob das doppelt geladene Ion nur eine oder zu gleicher Zeit beide Ladungen abgiebt und sich nach der Gleichung

$$2\,SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + O_2$$

umsetzt.

Ist aber wirklich 0,87 Volt der Punkt, bei welchem sich aus normaler Lösung die $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen abscheiden, so muss auch noch ein solcher für die $H\bar{S}O_4$-Ionen aufgefunden werden. In verdünnter Schwefelsäure sind zu wenig solcher Ionen vorhanden, und der Sprung ist deswegen hier nicht so deutlich. Verfolgen wir jetzt wieder unser Prinzip und sorgen dafür, dass eine grosse Menge $H\bar{S}O_4$-Ionen vorhanden ist. In einer konzentrierten Schwefelsäure sind deren sehr viele im Vergleich zu den $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen zugegen. Deswegen wurde eine 8fach normale H_2SO_4 genommen und diese mit $KHSO_4$ völlig gesättigt. (Letzteres Salz spaltet sich ja auch in $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{HSO_4}$.)

Schon bei der Elektrolyse zeigt es sich, dass Sauerstoff in reichlicher Menge erst oberhalb 1,6 Volt auftritt. Es sind eben jetzt in der Lösung äusserst wenig O-Ionen enthalten; auch die $\bar{O}H$- und $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen können jetzt keinen grossen Einfluss mehr äussern, weil ihre relativen Mengen nur gering sind gegen die Anzahl der $H\bar{S}O_4$-Ionen, die nunmehr erst eine vollständige Elektrolyse ermöglichen.

Durch einen Vorversuch wurde direkt mit einer platinierten, mit Luftsauerstoff gesättigten Platinelek-

trode ein Sprung bei ungefähr 1,5 Volt gefunden. Als konstante Arbeitselektrode diente bei der definitiven Messung eine grosse formierte Bleiplatte, die immer mit der Sauerstoffelektrode verglichen wurde:

Volt	n nach $^1/_2$ Min.	$\frac{di}{de}$
1,018	0,95	1,2
1,276	1,25	2,0
1,350	1,40	2,6
1,408	1,55	5,6
1,578	2,50	23
1,643	4,0	25
1,763	7,05	25
1,850	9,20	

Der Knick ist sehr scharf und findet sich bei 1,57 Volt. Kontrollversuche bestätigten dieses Resultat. Die $H\bar{S}O_4$-Ionen scheiden sich also erheblich schwerer ab wie die $\bar{S}\bar{O}_4$-Ionen. In einer konzentrierten wie in einer verdünnten Schwefelsäure sind nun weiter keine Ionen vorhanden. Wir können also jedem Ion einen gewissen Platz anweisen. Nach unserer Anordnung fanden wir für die $\bar{\bar{O}}$-Ionen den Wert 1,08 Volt ($\overset{+}{H}$ = Null gesetzt).

Man kann nun folgende Punkte unterscheiden:

$$\bar{\bar{O}} = 1{,}08 \text{ Volt}$$
$$\bar{O}H = 1{,}67 \text{ „}$$
$$\bar{S}\bar{O}_4 = 1{,}95 \text{ „}$$
$$H\bar{S}O_4 = 2.65 \text{ „}$$

Der letzte Wert bezieht sich nicht auf eine Normallösung, sondern auf eine achtfach normale Schwefelsäure, doch ist die Korrektion geringfügig.

Oberhalb ca. 2,7 Volt wird kein Sprung mehr gefunden, später bei Anwendung höherer elektromotorischer Kräfte wird das Bild natürlich ein anderes, weil nun die Elektroden sich erwärmen.

Jetzt erkennt man auch, warum das Polarisationsmaximum von verdünnter Schwefelsäure ungefähr bei 2,7 Volt liegt. Oberhalb dieses Wertes können alle Ionengattungen, die vorhanden sind, ungehindert aus der Lösung treten.

Ebenso wie bei dem Wasser die $\bar{O}H$-Ionen schwerer als die $\bar{\bar{O}}$-Ionen zu entfernen sind, bedürfen auch die $\bar{S}\bar{O}_4$-Ionen einer geringeren Kraft zur Abscheidung wie die $H\bar{S}O_4$-Ionen.

Genau wie im vorliegenden Fall bei der Schwefelsäure kann man bei allen Säuren und Basen verfahren. Es liegt hier ein grosses Gebiet für weitere Untersuchungen vor. Man wird bei weiterer Ausbildung der Methode die Sprünge voraussichtlich noch viel schärfer bekommen, so dass es nicht ausgeschlossen ist, dass man durch einfaches Messen der Zersetzungsspannung Metallanalysen in kurzer Zeit ausführen kann.

Durch Addition der für Anion und Kation gefundenen Werte kann man unter Berücksichtigung der Konzentration die Zersetzungspunkte berechnen. Dieses ist aber besonders für die elektrochemische Technik wichtig.

Die Sprünge, welche wir hier für die einzelnen Anionen gefunden haben, müssen sich aber auch bei den Kationen nachweisen lassen, wenn die ganzen oben gemachten Schlüsse richtig sein sollen.

(Schluss folgt.)



ÜBER GOLDSCHEIDUNG AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von Dr. *Emil Wohlwill.*

(Fortsetzung.)



s bleibt zu erörtern, in welcher Weise bei Anwendung des beschriebenen Elektrolyten eine Scheidung des Goldes von seinen Gemengteilen stattfindet. Diese Scheidung beruht im wesentlichen darauf, dass mit dem Golde fast alle übrigen Bestandteile der Anode in die Lösung übergeführt, aus dieser aber bei der niederen Spannung, die zur Abscheidung des Goldes ausreicht, nur dieses durch den Strom gefällt wird. Was insbesondere das Platin betrifft, so wird dasselbe für sich als Anode auch in heisser verdünnter Salzsäure nicht gelöst; in der Mischung mit Gold geht es wie dieses in die Lösung über, wird aber auch aus platinreicher Lösung nicht mit dem Golde niedergeschlagen; dadurch ist die Möglichkeit gegeben, bei Verarbeitung auch des platinärmsten Materials den Platingehalt in solcher Weise anzusammeln, dass eine direkte Fällung in der Form von Platinsalmiak stattfinden kann; diese Ansammlung ergiebt sich ohne weiteres, sobald man für die aufeinander folgenden Operationen sich kontinuierlich der gleichen Lösung be-



dient. Wo nur feineres Gold zur Verarbeitung kommt, kann diese Verwendung desselben Bades und dem entsprechend die Anreicherung seines Platingehalts leicht mehrere Monate hindurch fortgesetzt werden.

Mit dem Platin wird auch alles im Anodenmaterial vorhandene Palladium in die Lösung übergeführt und für die Gewinnung konzentriert. Hält — wie es die Regel ist — das Gold zugleich mehr oder weniger Silber, so wird dasselbe als Chlorsilber an der Oberfläche der Anode abgeschieden, und dieses fällt, wenn es in nicht zu grossen Mengen entsteht, zum Boden des Gefässes oder besser in eine wenig oberhalb des Bodens aufgehängte, leicht herauszuhebende Schale. Der so gewonnene Anodenschlamm enthält neben dem Chlorsilber die unlöslichen Platinmetalle und einen gewissen Teil des Anodengolds, über dessen Herkunft noch zu reden bleibt. Da Chlorsilber auch in stark verdünnter Salzsäure, namentlich in der Wärme nicht unlöslich ist, sind minimale Mengen desselben auch nach kurzer Verwendung in der Lösung vorhanden; doch geht aus dieser Lösung keine nachweisbare Menge Silber in den Gold-Niederschlag über.

Die Reinheit des elektrolytisch niedergeschlagenen Goldes ist demnach — wenn keine absolute — doch jedenfalls eine ausserordentlich hohe; das übliche Probierverfahren ergiebt eine Feinheit, die $^{1000}/_{1000}$ nicht selten erreicht, aber nur ganz ausnahmsweise weniger als 999,8 beträgt. Dass auf diese geringen Verschiedenheiten die Zusammensetzung der Lösung und die Dichte des Stroms von Einfluss sind, unterliegt keinem Zweifel; den Einfluss eines grösseren Palladiumgehalts der Lösung habe ich bestimmt nachweisen können. Wenn für die Praxis die erreichte Annäherung an die volle Reinheit als genügend zu betrachten ist,[1]) so bleibt doch im wissenschaftlichen Interesse zu wünschen, dass an geeigneter Stelle eine Untersuchung von ähnlicher Subtilität, wie sie Hampe für das elektrolytische Kupfer und Gerhard Krüss für das Gold der Frankfurter Scheideanstalt geliefert haben, unter eingehendster Berücksichtigung der Entstehungsbedingungen auf die Analyse des elektrolytischen Goldes verwandt würde.

Eine Vergleichung des elektrolytischen Scheidungsverfahrens mit demjenigen, das allein bisher ein Gold von nahezu vollständiger Reinheit geliefert hat, der Fällung durch Eisenchlorür aus der Königswasserlösung, ergiebt als Vorteile des ersteren die völlige Beseitigung der Entwickelung von gasförmigem Chlor — die Arbeit kann im offenen Raum ohne jede Belästigung stattfinden — und die Einschränkung des Säureverbrauchs auf ein praktisch verschwindendes Minimum; infolge der Ausscheidung des Goldes an der Kathode wird immer von neuem die Säure frei, die an der Anode zur Lösung dient; verloren wird nur derjenige Teil, der auf die Chlorierung des Silbers und der in die Lösung übergehenden Beimengungen des Goldes verwandt wird.

Tritt in gewissem Masse an die Stelle des Säureverbrauchs der Stromverbrauch, so ist doch auch der für diesen erforderliche Kraftaufwand ein unerheblicher; er ist gering, wie überall bei elektrolytischen Wirkungen, wenn die Anode löslich ist und demgemäss Polarisation durch Gase nicht stattfindet, es kommt hier hinzu, dass der Widerstand der heissen mit Salzsäure versetzten Lösung ein sehr geringer ist. Demgemäss beträgt bei einer Stromdichte von etwa 1000 Amp./qm die Klemmenspannung für die Zersetzungszelle nicht mehr als 1 Volt; es ist also bei einer Stromstärke von 50 Amp., durch die in 24 Stunden 3 Kilo reines Gold niedergeschlagen werden, pro Bad nicht grössere Kraft erforderlich, als eine 16kerzige Glühlampe in der gleichen Zeit beansprucht.

Es ist leicht zu sehen, dass die Anwendbarkeit des elektrolytischen Verfahrens sich nicht auf die Reinigung des bereits affinierten Goldes beschränkt, dasselbe bedarf keiner prinzipiellen Ergänzung, um für die direkte Scheidung von Legierungen der verschiedensten Art unter Umgehung der Vermischung mit Silber benutzt zu werden. Eine Modifikation des Verfahrens wird in diesem Falle nur insofern erforderlich, als besondere Hilfsmittel chemischer und mechanischer Art in Anwendung kommen müssen, um sowohl die Unterbrechung des Lösungsvorgangs wie die Verunreinigung des gefällten Goldes durch feste Abscheidungen zu verhindern. Das Wichtigste in dieser Beziehung ist in der Patentbeschreibung

[1]) Das wäre freilich nicht der Fall, wenn sich bestätigt hätte, was A. Bock (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1895 S. 137) behauptet hat, dass „das elektrolytische Gold“ für Münzzwecke ungeeignet ist. Die „Norddeutsche Affinerie“, die zu jener Zeit wohl allein elektrolytisches Gold in den Handel brachte, hat unmittelbar nach dem Erscheinen des Artikels des Herrn Bock durch Umfrage bei ihren Abnehmern feststellen können, dass von einer Nichtanwendbarkeit oder geringeren Anwendbarkeit des elektrolytischen Goldes für die Herstellung irgend welcher Legierungen den kompetentesten Beurteilern nichts bekannt war.

der „Norddeutschen Affinerie“ angegeben. Es bedarf ferner einer geregelten Ergänzung des Goldgehalts des Elektrolyten durch Hinzufügung von frischer Goldlösung. In gewissem Masse ist dies schon bei der Verarbeitung des feinen Goldes zu beachten. Ein noch so geringer Gehalt an Platin, Silber und andern Gemengteilen bedingt eine Verarmung der Lösung an Gold, da für Platin, Silber u. s. w. das an der Anode chloriert wird, an der Kathode Gold sich ausscheidet. Was an Goldzusatz erforderlich ist, um die teilweise Ausfällung der Lösung auszugleichen, würde zur Not die Praxis lehren; die dunklere Farbe und die geringere Kohärenz des Niederschlags deuten den Mangel an Gold in der Lösung an. Einer bestimmten Berechnung des Zusatzes bedarf es bei der Verarbeitung von Legierungen. Wenn beispielsweise Münzgold, das sich sehr gut elektrolytisch scheiden lässt, als Anodenmaterial zur Verwendung kommt, würde durch eine Arbeit über Nacht der Goldgehalt leicht unter das unerlässliche Mass herabgedrückt werden, wenn bei Anwendung stärkerer Ströme nicht im Voraus ein angemessener Überschuss von frischer Goldlösung hinzugefügt wäre.

Jede Berechnung für diesen Zweck wird davon ausgehen müssen, dass die Summe der an der Anode chlorierten Stoffe der Gesamtmenge des an der Kathode gefällten Goldes äquivalent ist. Es ist daher wichtig, ausser Frage zu stellen, welches für den Fall der Elektrolyse einer mit Salzsäure versetzten Goldchloridlösung zwischen Goldelektroden das elektrochemische Äquivalent des Goldes ist.

Setzt man — wie üblich — voraus, dass das Gold als dreiwertiges Metall in der Chloridlösung enthalten ist, so ergiebt sich, dass als Quantitäten, die mit 1 At. Chlor verbunden sind, 1 At. Silber (107,92), $1/2$ At. Kupfer $\left(\frac{63,6}{2}\right)$ und $1/3$ At. Gold $\left(\frac{197,13}{3}\right)$[1]) durch denselben Strom abgeschieden, resp. an der Anode chloriert werden. Demgemäss findet man in Büchern aller Art eine Zahl, die dem dritten Teil des jeweilig angenommenen Atomgewichts entspricht, als Äquivalent des Goldes bezeichnet. Benutzt man diese Zahl und die grundlegende Bestimmung von Kohlrausch, nach der durch den Strom von 1 Amp. in der Sekunde 1,1183 mg Silber niedergeschlagen werden, so ergiebt sich als Niederschlag pro Stunde und Ampère

2,450 g Gold,
entsprechend 4,026 g Silber,
1,186 g Kupfer,
1,323 g Chlor.

Misst man aber den Strom, der die Goldlösung in dem oben beschriebenen Bade zersetzt, mit einem guten Ampèremeter oder einem andern Messinstrument, so ergeben sich unter allen Umständen erheblich grössere Mengen von Gold als die Berechnung 1 Amp. = 2,450 g pro Stunde erwarten lässt. Bei wiederholten Vergleichungen mit dem hinter das Goldbad geschalteten Kupfervoltameter glaubte ich anfangs das Verhältnis

Kupfer : Gold = 1 : 2,49 bis 2,50

feststellen zu können, während den Äquivalentzahlen $\frac{Cu}{2}$ und $\frac{Au}{3}$ das Verhältnis 1 : 2,066 entspricht; es würden demnach pro Ampère 2,953 — 2,965 g Gold statt der berechneten 2,450 g niedergeschlagen werden. Es ist sofort ersichtlich, dass hier nicht etwa Versuchsfehler, insbesondere nicht die Ungenauigkeit des Kupfervoltameters Ursache der Abweichung sein konnten. In der That liess sich zu jener Zeit auch bei Arbeiten in grösserem Massstabe mit derselben Sicherheit auf einen Ertrag von annähernd 3 g Gold in jedem Bade pro Stunde und Ampère rechnen, wie in den Kupferbädern der Praxis auf den theoretisch geforderten Niederschlag von 1,18 g Kupfer. Das elektrochemische Äquivalent des Goldes würde demgemäss zwischen 79,2 und 79,5 liegen, Zahlen, für die eine einfache Beziehung zum Atomgewicht des Goldes nicht zu erkennen ist. Zahlreiche Wägungen lehrten dann, dass das gefundene Verhältnis 1 : 2,49 keineswegs ein festes ist; es zeigte sich, dass bei 10 hinter einander geschalteten, der gleichen Stromwirkung ausgesetzten Bädern nur ausnahmsweise mehrere das gleiche oder annähernd gleiche Niederschlagsquantum ergaben, es schien, als ob fast in jedem Bade dem Gold ein anderes Äquivalent zukomme. Änderungen in der Zusammensetzung der Lösung, wie in der Zusammensetzung des als Anode verwandten Goldes, im Säuregehalt, wie in der Temperatur bewirkten die mannigfaltigsten Änderungen in der Menge des pro Ampèrestunde gewonnenen Goldes. Auch unter übrigens gleichen Verhältnissen schien die Nieder-

[1]) Die Zahl 197,13 (O = 16), die im folgenden stets benutzt wird, ist als Ergebnis der Untersuchungen von Gerhard Krüss über das Atomgewicht des Goldes (Liebigs Annalen der Chemie Bd. 238, S. 30 u. f., S. 241 u. f.) als die zur Zeit bestbegründete anzusehen.



schlagsmenge kaum jemals der Stromstärke proportional zu wachsen und abzunehmen. So wenig war hier von jener unter den verschiedensten Umständen stattfindenden Konstanz der Abscheidungen zu entdecken, die das Faradaysche Gesetz erwarten lässt, dass man die Behauptung wagen könnte: wenn Faraday seine Untersuchungen auf Lösungen dieser Art beschränkt hätte, würde er nie zur Erkenntnis seines Gesetzes gelangt sein. Dass trotzdem die ganze Mannigfaltigkeit der wahrgenommenen Unregelmässigkeiten nur scheinbare Abweichungen von diesem Grundgesetz darbietet, in Wahrheit ihm zur Bestätigung dienen muss, konnte nicht zweifelhaft sein.

Zur näheren Aufklärung führt die Beobachtung der Erscheinungen an der Anode. Nach dem Faradayschen Gesetz muss der Verlust, den die Anode durch Lösung erfährt, der Quantität des Niederschlags an der Kathode äquivalent sein. Der Nachweis, dass dies aufs Genauste zutrifft, wird in vielen Fällen dadurch erschwert, dass während der Elektrolyse in grösseren oder geringeren Mengen auch von der chemisch homogenen Anode feste Teilchen, meist von grosser Feinheit abfallen. Sind diese, wie beim Kupfer, namentlich in saurer Lösung, leicht oxydierbar und löslich, so ist eine genaue Wägung kaum auszuführen; aber auch, wenn es gelingt, das Abgefallene vollständig zu sammeln, um dann das ermittelte Gewicht dem der ungelösten Anode, hinzuzufügen, kann die Frage entstehen, ob mit Recht die an der Anode fallenden Teilchen als ursprüngliche Bestandteile derselben angesehen werden.

Auf den ersten Blick scheint allerdings die den Vorgang der Elektrolyse begleitende Abscheidung fester Teile der Vorstellung zu entsprechen, dass bei der allmählichen Überführung des Anodenmetalls in die Lösung der Zusammenhang des Ganzen sich in einer Weise lockert, dass neben den wirklich in die Flüssigkeit eintretenden Teilen, und infolge dieser Verflüssigung andere gewissermassen aus dem ursprünglichen Verbande losgelöst, in festem Zustande teils zum Boden des Gefässes fallen, teils in äusserst loser Verbindung an der Oberfläche haften bleiben. Auf die Möglichkeit einer anderen Auffassung habe ich vor einer Reihe von Jahren zunächst in Beschränkung auf die Erscheinungen an der Kupferanode hingewiesen.[1] Das Wesentliche meines Erklärungsversuchs bestand in der Annahme, dass an der Anode sich neben Cuprisulfat gleichzeitig in geringerer Menge Cuprosulfat bilde, das aber unmittelbar nach dem Entstehen (in saurer Lösung) wieder in Cuprisulfat und Kupfer zerfällt, und das letztere, das also in Wahrheit Zersetzungsprodukt wäre, bildet den scheinbaren Abfall. Ich habe jener Zeit die Versuche der Regel nach mit völlig glattem, durch direktes Walzen des elektrolytischen Niederschlags erhaltenen Kupferblechen ausgeführt, auch zu jedem Versuch ein frisches Blech genommen, weil jede ursprünglich vorhandene oder unter dem Einflusse des Stroms entstandene Rauhigkeit ein teilweises Haften der abfallenden Teilchen bewirkt und dadurch zu unklaren Resultaten führt. Infolgedessen habe ich übersehen, dass in zweiter Linie und allem Anscheine nach in ursächlichem Zusammenhang mit jener ersten Abscheidung aus gelöstem Cuprosulfat thatsächlich auch ein Abbröckeln von Teilen der Anode stattfindet, die sich mit dem Zersetzungprodukt des Cuprosulfats vermischen.

Die Erscheinungen des Anodenabfalls an der Goldanode, die in vielen Beziehungen zu denen der Kupferanode eine Analogie bieten, sind insofern auffälliger, als die Menge des Goldes, die sich der lösenden Wirkung des Stroms als Anodenabfall entzieht, fast immer eine sehr beträchtliche ist; sie macht bei mittleren Stromdichten, wie sie in der Praxis der Goldscheidung Anwendung finden, etwa den zehnten Teil vom Gewicht des gleichzeitig niedergeschlagenen Goldes aus, in manchen Fällen noch viel mehr. Wenden wir auf die Elektrolyse der Goldlösung die für den Schlamm der Kupferanode gegebene Deutung an, so haben wir anzunehmen, dass neben Goldchlorid an der Anode eine gewisse Menge von Goldchlorür entsteht, die sofort wieder in Goldchlorid und Gold zerfällt, mit andern Worten, dass neben den Anionen mit dreiwertigem Goldatom eine gewisse Anzahl solcher mit einwertigem Goldatom in die Lösung übergehen, die sich unter Abscheidung von nicht ionisiertem Gold wieder zu $AnCl_4$ umsetzen. Der Goldanodenabfall (oder vielmehr ein Hauptteil derselben) wäre also Zersetzungs-

[1]) Dies geschah in einem im naturwissenschaftlichen Verein zu Hamburg gehaltenen Vortrag. Das von mir geschriebene Referat über die unabgeschlossene Untersuchung ist ohne mein Zuthun durch einen meiner Zuhörer der Redaktion der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung übersandt, von dieser abgedruckt (Jahrgang 1888. S. 257) und so in die weitere Öffentlichkeit gelangt. Vergl. F. Fischers Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1888. S. 320.

produkt der an der Anode gebildeten Lösung, nur zum kleineren Teil Abfall von Bestandteilen der unveränderten Anode. Für das Zutreffen dieser Auffassung spricht zunächst die Zusammensetzung des aus unreinem Gold erhaltenen Schlammes. Wäre derselbe eine Anhäufung von sehr feinen Teilen der unveränderten Anode, so müsste er, abgesehen von der Vermischung mit Chlorsilber und etwa vorhandenen unlöslichen Platinmetallen, dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Anode; das ist aber niemals der Fall. Nach der Extraktion des Chlorsilbers und der Bestimmung anderer durch die Wirkung des Stroms entstandener schwer löslicher Gemengteile erweist sich der Goldgehalt des Schlammes stets als beträchtlich höher als der der Anode. Dies ist kaum anders zu deuten, als durch die Vermengung kleinster abfallender Anodenbruchstücke mit reinem Gold, das während des Verlaufs der Elektrolyse an der Anode abgeschieden wird, als sekundäres Produkt derselben Scheidung, bei der das Chlorsilber u. s. w. entstanden ist. Man hätte demnach eine Ausscheidung von reinem Gold sowohl an der Anode wie an der Kathode.

Dass nun das an der Anode ausgeschiedene Gold ein Zersetzungsprodukt von ebenda entstandenem Chlorür ist, lässt sich dadurch erweisen, dass sehr bald nach dem Beginn der Elektrolyse einer mit Salzsäure oder Chlornatrium versetzten Goldlösung Goldchlorür überall in der Flüssigkeit vorhanden ist und unverkennbar von der Anode her sich verbreitet. Das Unterscheidungsmerkmal des Goldchlorürs in einer Lösung von Chlorid ist das allmähliche Zerfallen in Gold und Goldchlorid unter dem Einfluss von verdünnter Salzsäure. Thatsächlich scheidet einige Zeit nach dem Beginn des elektrolytischen Vorgangs jeder Kubikcentimeter, den wir dem Bade entnehmen, auch ausserhalb desselben Gold ab, und diese Eigentümlichkeit zeigt sich noch etwa 24 Stunden oder länger nach dem Abschluss der Arbeit, das heisst, so lange noch unzersetztes Chlorür in der Lösung enthalten ist.[1]) Wie zu erwarten, findet die gleiche Zersetzung im stärksten Masse an der Stelle statt, wo das gebildete Goldchlorid zuerst mit der salzsauren Lösung in Berührung kommt, das heisst: an der Anode; in der Regel sieht man jedoch einige Zeit hindurch, ehe an dieser Stelle eine wahrnehmbare Ablagerung stattfindet, das abgeschiedene Gold in den feinsten Teilchen glitzernd die ganze Flüssigkeit erfüllen; vermutlich hindert während dieser Zeit die glatte Oberfläche der geschmolzenen Platten das Haften des ausgeschiedenen Goldes oder selbst die Abscheidung desselben, so dass auch diese anfangs nur in der Flüssigkeit erfolgt. Ist nach einiger Zeit durch die lösende Wirkung des Stroms die glatte Oberhaut entfernt und ist zugleich durch das leicht haftende Chlorsilber eine Art Kitt für die feinen Goldteilchen entstanden, so findet die Abscheidung zum weitaus grössten Teil an der Anode statt; dann verschwindet für die Dauer der Arbeit das Glitzern in der Flüssigkeit; man braucht jedoch nur eine frische Anodenplatte einzusetzen, um die Erscheinung von neuem hervorzurufen.

[1]) Dass geringere Mengen von Goldchlorür auch in salzsaurer Lösung zich unzersetzt erhalten, wird weiter unten berührt werden.

Aus dem Gesagten geht schon hervor, dass auch, nachdem in erwähnter Weise der Vorgang zu normalem Verlauf gekommen, die Umsetzung des Chlorürs in der unmittelbaren Nähe der Anode keine vollständige ist; unzerlegtes Goldchlorür — in ihm einwertige Gold-Ionen[2]) — verbreiten sich durch die ganze Lösung; sie erreichen also auch die Kathode und werden hier gleichzeitig mit den dreiwertigen ausgeschieden. So erklärt sich in einfachster Weise, dass das an der Kathode abgeschiedene Gold erheblich mehr als 1 Äquivalent beträgt und zugleich, dass dieser Mehrbetrag ein veränderlicher ist. Dieselbe Menge Chlor ist im Aurichlorid mit $\frac{197,13}{3} = 65,71$ g Gold, im Aurochlorid mit 197,13 g Gold verbunden, diese Mengen Gold sind also unter sich und mit 31,80 g Kupfer u. s. w. äquivalent; in hinter einander geschalteten Bädern von Kupfervitriol, Goldchlorid und Goldchlorür würde also 1 Teil Kupfer, 2,066 Gold und 6,198 Gold abgeschieden werden, oder durch einen Strom von 1 Amp. in der Stunde:

[2]) Ich gebrauche hier wie im Folgenden der Kürze wegen den Ausdruck Gold-Ionen, obgleich für die Auriverbindungen das komplexe Anion $Au\,Cl_4$ anzunehmen ist und für die Auroverbindungen in dieser Beziehung Näheres nicht feststeht. Sieht man in beiden Fällen die Ausscheidung des Goldes als sekundäre durch den primär abgeschiedenen Wasserstoff bewirkte an, so erfolgt die Wirkung nach den beiden Gleichungen

$$Au\,Cl + H = Au + H\,Cl \text{ und}$$
$$Au\,Cl_3 + H_3 = Au + 3\,H\,Cl;$$

es verhalten sich also die Lösungen in Bezug auf die Ausscheidung an der Kathode in beiden Fällen ganz so, als wenn in Wirklichkeit drei- und einwertige Gold-Ionen vorhanden wären.

1,186 g Kupfer aus $CuSO_4$
2,450 g Gold aus $AuCl_3$
7,350 g Gold aus $AuCl$.

Sind nun die Gold-Ionen in derselben Lösung zum Teil als dreiwertige, zum Teil als einwertige vorhanden, so ergiebt sich für den Goldniederschlag ein gemischtes Äquivalent, dessen Grösse von dem Zahlenverhältnis beider Arten von Ionen abhängt, das aber unter allen Umständen grösser sein muss, als das Äquivalent des dreiwertigen Goldes, das in den Büchern schlechthin als elektrochemisches Äquivalent des Goldes angeführt wird. Man kann nun leicht berechnen, dass wenn beispielsweise — wie vorher erwähnt — durch denselben Strom 1 g Kupfer und 2,49 g Gold abgeschieden würden, auf 9 dreiwertige ziemlich genau ein einwertiges Gold-Ion kommen würde.

Ist den bisherigen Ausführungen gemäss die Zahl der einwertigen Ionen, die die Kathode erreicht, nur ein Bruchteil derjenigen, die an der Anode entstehen, so muss in strenger Konsequenz des Faradayschen Gesetzes auch das Lösungsäquivalent dee Goldes an der Anode ein anderes und zwar ein grösseres sein als das Niederschlagsäquivalent an der Kathode, es muss mit andern Worten der Gewichtsverlust der reinen Gold-Anode auch dann die Gewichtszunahme der Kathode erheblich überwiegen, wenn dem als Zersetzungsprodukt gelösten Chlorürs zu betrachtenden Anodenschlamm nicht kleinste Bruchstücke der Anode beigemengt wären; es muss, da ein Teil des gebildeten Chlorürs weder an der Anode noch an der Kathode zersetzt wird, der Überschuss des Gewichtsverlusts sogar die Summe des durch Zersetzung und durch Abfall entstandenen Anodenschlamms überwiegen. Beiden Folgerungen entspricht die Erfahrung. Vergleicht man statt der Lösungsverluste, die um der abfallenden Teile willen nur schwer genau zu bestimmen sind, die ihnen näherungsweise zu substituierenden Gewichtsverluste der Anoden, wie sie nach völligem Abspülen, des Schlammes sich ergeben, so zeigen sich auch hier wie bei den Niederschlägen an der Kathode innerhalb der beträchtlichen Abweichung von dem Äquivalent des dreiwertigen Goldes die mannifachsten Verschiedenheiten; wie dort, sind auch hier die Zahlen für verschiedene hintereinander geschaltete Bäder, also bei gleicher Stromstärke nur bei völliger Gleichheit aller begleitenden Umstände übereinstimmend. In der That darf man annehmen, dass die schon erwähnten für die Niederschlagsmengen entscheidenden Einflüsse in erster Linie das Zahlenverhältnis der an der Anode entstehenden drei- und einwertigen Gold-Ionen bedingen; und erst infolgedessen auch die Niederschlagsmengen, die dem veränderten Verhältnis entsprechen, in dem die beiden Arten von Ionen die Kathode erreichen.

Unter den Einflüssen, die in hervorragendem Masse die Zahl der an der Anode in die Lösung tretenden einwertigen Gold-Ionen bestimmen, verdient sowohl in theoretischer wie in praktischer Beziehung die Stromdichte besondere Aufmerksamkeit. Ich hatte bei der Kupferelektrolyse beobachtet, dass unter sonst gleichen Umständen der Mehrverlust der Anode und demgemäss die Menge des vorübergehend gebildeten Cuprosulfats um so mehr beträgt, je geringer die Stromdichte ist. Es war zu erwarten, dass etwas Ähnliches bei der Goldelektrolyse sich zeigen werde. Der Versuch wurde einfach in der Weise angestellt, dass in mehreren hinter einander geschalteten Bädern Platten des unreinen Goldes von annähernd gleicher Grösse in ungleicher Zahl als Anoden aufgehängt und entweder gleich lange oder bis zur völligen Aufarbeitung der Wirkung des Stroms unterworfen und das Ergebnis durch die Wage kontrolliert wurde. Zur genaueren Bestimmung der durchschnittlichen Stromstärke diente ein grosses Kupfervoltameter. Ich lasse hier einige auf diese Weise gewonnene Zahlenreihen folgen; dieselben können, als unmittelbar der Praxis entnommen, keinen Anspruch darauf machen. den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem elektrochemischen Äquivalent des Goldes bei der Arbeit mit löslicher Goldanode zu wissenschaftlich genauem Ausdruck zu bringen, es konnte weder auf genau gleiche Grösse der Platten noch auf Übereinstimmung der Bäder in allen denjenigen Beziehungen Bedacht genommen werden, die neben der Stromdichte auf die Gewichtsveränderungen der Elektroden einen Einfluss ausüben; sie werden jedoch genügen, um das thatsächliche Bestehen jener Abhängigkeit in einem Masse, wie sie meines Wissens bei keinem andern Element vorkommt, zur Anschauung zu bringen und zugleich im allgemeinen zu belegen, was im vorstehenden sowohl über das Äquivalent des Goldes wie über das Verhältnis zwischen Lösungsverlust der Anode und Gewichtszunahme der Kathode zur Sprache gebracht worden ist.

1. Bei dem nachfolgenden Versuch wurden als Anoden in 6 Bädern 5 Platten, in 3 Bädern 6 Plat-

ten, jede von ungefähr 140 qcm eintauchender Oberfläche, bei gleicher Stromstärke angewandt und in allen Bädern die Arbeit soweit fortgeführt, bis die Überreste der Anoden unter das übliche Mass verkleinert erschienen; die Dauer des Versuchs war demnach der verschieden grossen Oberfläche gemäss eine verschiedene.

Die Wägung ergab als stündlichen Durchschnitt in Grammen bei einer Arbeitsdauer von $22^1/_2$ bis $23^1/_2$ Stunden:

	Bäder mit 5 Platten					
	I	II	III	IV	V	VI
Anodenverlust	134,6	135,9	133,9	127,9	131,4	131,9
Niederschlag	120,8	118,8	120,0	114,0	116,0	117,2
Differenz	13,8	17,1	13,9	13,9	15,4	14,7

	Bäder mit 6 Platten		
	VII	VIII	IX
Anodenverlust	138,7	137,6	136,9
Niederschlag	124,2	124,5	123,6
Differenz	14,5	13,1	14,3

Ersichtlich treten die erheblichen Verschiedenheiten der einzelnen Bäder zurück gegen die durch die Plattenzahl bedingte. Im Durchschnitt war bei Bädern

	mit 5 Platten	mit 6 Platten
der Anodenverlust	132,6	137,7
der Niederschlag	117,8	123,8

Das Kupfervoltameter ergab eine durchschnittliche Stromstärke von 41,1 Amp.; für das normale Äquivalent (1 Amp. = 2,45 g) berechnet sich demgemäss der stündliche Niederschlag zu 100,7 g, während in Bad VIII als Maximum 124,5 (3,03 pro Amp.) und in IV als Minimum 114,0 (2,77 pro Amp.) fielen.

2. Bei gleicher Stromstärke wie in 1. unter Anwendung einer kleineren Plattenzahl ergab sich:

	Bäder mit 3 Platten ($15^1/_2$ Stunden)		Bäder mit 4 Platten ($17—17^1/_2$ Stunden)		
	I	II	III	IV	V
Anodenverlust	112,0	111,4	126,0	125,3	122,9
Niederschlag	105,6	105,5	114,4	115,2	114,7
Differenz	6,4	5,9	11,6	10,1	8,2

Maximal-Niederschlag 115,2 (2,80 pro Amp.),
Minimal-Niederschlag 105,5 (2,57 pro Amp.).

3. In gleicher Weise, bei noch grösserer Verschiedenheit der Oberfläche und der Arbeitsdauer wurde der folgende Versuch ausgeführt:

	3 Platten ($14^1/_2$ Stunden)		4 Platten (17 Stunden)	
	I	II	III	IV
Anodenverlust	112,7	114,4	121,7	125,8
Niederschlag	107,4	108,3	(102,4)	116,1
Differenz	5,3	6,1	(19,3)	9,7

	5 Platten ($20^1/_2$ Stunden)		6 Platten ($22^3/_4$ Stunden)	
	V	VI	VII	VIII
Anodenverlust	132,8	132,8	139,5	142,8
Niederschlag	121,6	(113,5)	122,5	124,3
Differenz	10,6	(19,3)	17,0	18,5.

(In Bad III und VI sind ohne Zweifel Störungen vorgekommen.)

Das Kupfervoltameter ergab 41,5 Amp.; der normale stündliche Niederschlag betrüge also: 101,7 g; thatsächlich fiel als

Minimum bei 3 Platten: 107,4 (2,59 g pro Amp.), als
Maximum bei 6 Platten: 124,3 (3,00 g pro Amp.).

Wird wie bei 1., 2. und 3. die Arbeit bis zur Zerstörung der ursprünglichen Plattenoberfläche fortgeführt, so muss während der letzten Stunden der Unterschied der Stromdichten ein viel geringerer sein; obige Zahlen, die den Durchschnitt für die ganze Arbeitsdauer verzeichnen, beweisen daher, dass der Einfluss der Ungleichheiten während der ersten, längeren Periode der Arbeit gross genug ist, um die späteren, die Ungleichheit verringernden Änderungen im Verhältnis der Oberflächen und Stromdichten beinahe unmerklich zu machen.

4. Bei dem folgenden Versuch wurde für sämtliche Bäder die Arbeitsdauer gleich lang genommen und zwar nur siebenstündig, so dass das Verhältnis der Oberflächen beim Ende des Versuchs noch nicht wesentlich geändert sein konnte. Es wurden ausserdem die in gleicher Form gegossenen aber ziemlich ungleich geratenen Platten in der Weise sortiert, dass auch in den 3 Bädern mit 3 Platten die Oberfläche eine verschiedene war, während die Platten in den übrigen Bädern ziemlich übereinstimmend mittlerer Grösse (wie in Bad II) waren.

Es ergaben sich:

	Bäder mit drei Platten		
	I kleine	II mittelgrosse	III grössere
Anodenverlust	105,9	109,2	112,3
Niederschlag	103,2	104,3	104,5
Differenz	2,7	4,9	7,8

	Bäder mit 4 Platten		Bäder mit 5 Platten	
	IV	V	VI	VII
Anodenverlust	111,7	114,4	134,6	127,1
Niederschlag	103,7	106,0	119,9	109,2
Differenz	8,0	8,4	14,7	17,9

Die durchschnittliche Stromstärke betrug 41,3 Ampère, also der normale stündliche Niederschlag 101,2 g Gold; der Maximalniederschlag 119,9 entsprach 2,90 g, der Minimalniederschlag 103,2 entsprach 2,49 g Gold pro Ampère.

5. In einem vierstündigen Versuch wurde durch Anwendung von nur zwei Platten im Bad die mittlere Stromdichte für die Anode auf ungefähr 1500 Amp./qm gesteigert. Es ergab sich bei 42,1 Amp.

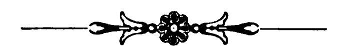
	bei 2 Platten	bei 3 Platten
der Anodenverlust	105,2	107,7
der Niederschlag	104,5	105,0
Differenz	0,7	2,7.

Es waren demnach in dem Bad mit 2 Platten pro Amp. in der Stunde 2,48 g Gold gefallen, wärend dem normalen Äquivalent als niedrigste mögliche Zahl 2,45 entsprechen würden. Es ist also bei der angewandten hohen Stromdichte nur eine sehr kleine Zahl von einwertigen Gold-Ionen in die Lösung getreten und eine noch kleinere hat die Kathode erreicht.

Bei Versuch 5 war zur Verhinderung der Chlorabscheidung ein verstärkter Zusatz von Salzsäure erforderlich, alle übrigen hier besprochenen Versuche sind bei einem Gehalt von 50 ccm konzentrierter Salzsäure im Liter der Goldlösung und bei einer Temperatur von 65—70° C. ausgeführt. Bei jeder anderen Temperatur, wie bei jedem andern Säuregehalt würden andere Zahlenreihen erhalten sein, aber Änderungen der Stromdichte würden sich auch in diesen in gleichem Sinne geltend machen.

Wie bei den besprochenen, so ist bei vielen hundert durch die Wage und das Voltameter kontrollierten Dauerversuchen ausnahmslos die Abnahme sowohl des Anodenverlusts wie des Niederschlags und demgemäss das Zurücktreten der einwertigen Gold-Ionen neben den dreiwertigen mit dem Wachsen der Stromdichte konstatiert worden, obgleich bei gewissen Ungleichheiten in der Zusammensetzung der hinter einander geschalteten Bäder, auch abgesehen von der Temperatur und dem Säuregehalt, diese Regelmässigkeit verdeckt werden kann. Wie die mitgeteilten Zahlenreihen erkennen lassen, nimmt ausserdem mit wachsender Stromdichte der Überschuss des Anodenverlusts über die Gewichtszunahme der Kathode in starkem Verhältnis ab, so dass bei der grössten in Rechnung gezogenen Oberfläche diese Differenz 26 mal so gross ist als bei der kleinsten des Versuchs 5. Es wird also, je kleiner die Zahl der an der Anode in Lösung tretenden einwertigen Ionen, ein um so kleinerer Teil derselben schon an der Anode oder in der Lösung unter Ausscheidung von entionisiertem Gold zu dreiwertigen Ionen umgesetzt; mit wachsender Stromdichte nimmt demnach auch die Schlammbildung an der Anode und dadurch der Bruchteil des Anodengolds ab, der, als nicht in Lösung gehend, einer zweiten Bearbeitung unterworfen werden muss.

(Schluss folgt.)



ELEKTROLYTISCHE TRENNUNG VON CADMIUM UND EISEN.

Von *W. Stortenbeker*, Delft.



Es ist möglich, die beiden genannten Metalle in schwach saurer Lösung zu trennen; die betreffenden Methoden sind von Smith angegeben (dessen „elektrochemische Analyse“ S. 84). Weil aber das Cadmium sich viel schöner und leichter als aus sauren Lösungen, aus denjenigen der Doppelcyanide abscheidet, habe ich versucht, auch hier Cyanidlösungen zu verwenden. Die Resultate waren günstig; und ich teile sie mit, weil meines Wissens die Methode noch nicht veröffentlicht worden ist. Namentlich Smith erwähnt dieselbe nicht; obwohl er viel mit Cyanidlösungen gearbeitet hat, auch bei Cadmiumtrennungen (vergl. Amer. Ch. J. 12, 104; 17, 612; diese Zeitschr. 2, 312).

Ferrosalzlösungen geben bekanntlich mit Kaliumcyanid einen Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung, das sich, beim Erwärmen mit in Überschuss zugesetztem KCN, vollständig löst zu Kaliumferrocyanid. Aus Ferrisalzlösungen dagegen schlägt sich Ferrihydroxyd nieder; ein Teil desselben kann jedoch durch überschüssiges KCN wieder zersetzt und gelöst werden. Weil Kaliumferrocyanid unter geeigneten Umständen durch den Strom wenig oder nicht zersetzt wird und jedenfalls kein Metall liefert, wird also eine mit Kaliumcyanid versetzte Mischung von Cadmium- und Ferrolösung an der Kathode nur Cadmium geben.

Methode. Man löse das Salzgemisch in etwa 100 ccm Wasser, das vorher mit ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht worden ist, setze 2—3 g reines KCN zu und erhitze bis zur klaren Lösung. Dauert es zu lange, bevor die Flüssigkeit gelb wird, so füge man ein



Paar Tropfen Kalilauge hinzu. Die auf 200 bis 250 ccm verdünnte Flüssigkeit wird am besten kalt elektrolysiert mit schwachem Strome (während der Nacht). Ich benutzte etwa $N.-D._{100} = 0{,}05$ bis 0,1 Amp. (Rimbach, [Ber. 30, 3073] empfahl neuerdings noch etwas schwächere Ströme zu Cadmium-Fällungen, 0,03—0,05 Amp.); man erhält aber auch mit $N.-D._{100} = 0{,}4$ Amp. tadellose Niederschläge und ist dann natürlich schneller fertig,

Wenn neben dem Ferrosalz wenig oder kein Ferrisalz vorkommt, ist die Cyanidlösung meistens klar. Wendet man etwas stärker oxydiertes Eisensalz an, so schwimmen in der Flüssigkeit Flocken von $Fe(OH)_3$. Sie sind ohne wesentlichen Nachteil, haften nicht an der Elektrode; man kann also nur aus ästhetischen Rücksichten verlangen, auch in diesem Fall eine klare Lösung zu erhalten. Nimmt die Menge des Ferrisalzes noch mehr zu, so wird man jedoch immer wünschen, dasselbe zu reduzieren. Zu diesem Zweck kann schweflige Säure angewendet werden — Zink ist hier natürlich ausgeschlossen — und zwar folgenderweise:

Die schwach angesäuerte Salzlösung versetze man mit Na_2SO_3 (fünfmal soviel wie berechnet, in zwei Portionen) und erwärme gelinde, bis die gelbe Farbe fast verschwunden ist. Trübung während des Erhitzens wird durch weiteren, tropfenweisen Zusatz von verdünnter Säure beseitigt.

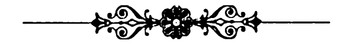
Analysen. Von käuflichem Cadmiumsulfat, das bei qualitativer Prüfung sich als sehr rein erwiesen hatte, wurde eine Portion verrieben und mit derselben die folgenden Versuche angestellt:

a) 0,8868 g bis zur dunklen Rotglut erhitzt; verloren 0,1663 g H_2O.

Berechnet Wasserverlust für $3\,CdSO_4 \cdot 8H_2O$: **18,76%**,
Gefunden . . . . **18,75%**.

b)

Angewandt $3\,CdSO_4 \cdot 8H_2O$	Zugesetzt	Gefunden Cd	Berechnet Cd
0,3668 g	—	43,81 %	43,73 %
0,6355 „	—	43,71 „	„
0,6320 „	0,7 g Ferro-Ammonsulfat	43,86 „	„
0,3946 „	1,4 „ „	43,62 „	„
0,3848 „	1 „ Eisenalaun	43,76 „	„



ÜBER GALVANISCH GEFÄLLTES EISEN.

Von Dr. *F. Haber*

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)



Im Heft 14 dieser Zeitschrift referiert Winteler unter einigen älteren Arbeiten über Metallniederschläge auch die Versuche von Lenz über galvanisches Eisen und fügt denselben kurz eigene Angaben hinzu, welche dahin gehen, dass Eisen und Kupfer aus heisser Lösung gasfrei fallen können und dass sowohl Äther wie Wasser dem galvanischen Eisen seinen Gasgehalt zu benehmen vermögen.[1]) Ich möchte dem einige Beobachtungen anfügen, die ich in der ersten Hälfte des Vorjahres gemacht habe und deren Veröffentlichung ich ursprünglich einer anderen Gelegenheit vorbehalten hatte.

Ich hatte im Frühjahr 1897 Gelegenheit, die galvanoplastischen Einrichtungen für den Banknotendruck an mehreren Stellen in Deutschland und Österreich zu sehen.

Die Banknotendruckerei der Österreich-Ungarischen Bank druckt gleich der russischen Expedition für Staatspapiere ihre Noten von Eisenclichés. Diese Eisenclichés werden aus dem altbekannten Kleinschen Eisenbade (Eisenvitriol und Magnesium-

[1]) In Wintelers Darstellung sind seine eigenen Versuche von den Lenzschen nicht deutlich abgehoben; störend ist insbesondere, dass Winteler, indem er dem Original von Lenz wörtlich folgt, auf S. 340 versäumt, die in der Ich-Form geschriebenen Sätze von Lenz mit Anführungszeichen zu versehen. Es wird dadurch, sicherlich entgegen der Absicht Wintelers, der Eindruck hervorgerufen, dass diese Versuche die im Eingang des Aufsatzes angekündigten eigenen Experimente des Verfassers darstellen. Ich möchte übrigens darauf hinweisen, dass die Arbeit von Lenz in extenso im fünften Ergänzungsband zn Poggendorfs Annalen 1871, pag. 242 und mit geringen Kürzungen im Journal für praktische Chemie 1869, Bd. 108, pag. 438 abgedruckt ist. Als schwer zugänglich kann sie also wohl kaum bezeichnet werden. Sachlich dürfte noch anzumerken sein, dass Wintelers Angabe: „der Gasgehalt entweicht aus dem Eisen fast vollständig bei mehrigem Aufbewahren unter Wasser“ den Beobachtungen von Lenz widerspricht, denen zufolge (Journ. f. prakt. Chemie 108, S. 447 unten) das galvanisch gefällte Eisen Wasser zersetzt und den entstehenden Wasserstoff absorbiert.



sulfat) unter Bedingungen der Stromdichte und Temperatur gefällt, welche das genannte österreichische Institut diskret hält. Die Stromdichte ist jedenfalls eine sehr geringe, da eine ca. 2 mm starke Eisenplatte etwa $1^1/_2$ Monate zur Herstellung erfordert. Ich hatte Gelegenheit, beim Besuch des Instituts tadellose Platten von dieser Stärke zu sehen, welche auf der Vorderseite den Anblick eines verstählten Kupferchlichés gewährten, während die Rückseite jene geringe Rauhheit aufwies, die Kupferniederschläge bei sorgsamer Herstellung und gleicher Stärke auch besitzen. Die von Lenz angemerkten „kleinen ovalen Vertiefungen mit nach oben gekehrter und gestreckter Spitze" waren nicht wahrnehmbar. Es handelt sich hier offenbar um einen Kunstgriff bei der Wahl der Niederschlagsbedingungen, der auch früher schon von einzelnen aufgefunden ist. Meidinger[1]) erwähnt schon 2 mm dicke Platten von galvanisch niedergeschlagenem Eisen, welche Feuquières auf der Pariser Ausstellung 1867 vorlegte. Die Eisenclichés, von welchen die Noten der Österreichisch-Ungarischen Bank gedruckt werden, besitzen nicht entfernt die Dicke von 2 mm, welche nach dem Gesagten gut erreichbar ist. Wenige Zehntel Millimeter stark werden sie aus dem Bade entfernt, im cyankalischen Kupferbade mit Kupfer hinterlegt und sodann im sauren galvanoplastischen Kupferbade auf die für den Kupfertiefdruck nötige Stärke gebracht. Die so gefertigten Clichés stellen also schliesslich Kupferclichés mit einer starken Stirnhaut von Eisen dar und besitzen vor Clichés aus Kupfer, die nachträglich im Eisenbade verstählt sind, den Vorteil, dass die Anzahl der Drucke, welche möglich ist, ehe die Oberhaut von Eisen sich abnutzt, grösser ist. Dieser Vorteil ist einmal darin begründet, dass nach dem geschilderten Verfahren eine dickere Eisenschicht auf dem Kupfer zu stande kommt, als durch Verstählung eines fertigen Kupferclichés erreicht werden kann. Die Feinheit der Objektzeichnung leidet bekanntlich bei der galvanostegischen Bekleidung mit Metallhäuten von merklicher Dicke, weil mit zunehmender Mächtigkeit des Niederschlags sich die Textur der nacheinander abgeschiedenen Schichten vergröbert. Wird das Eisen galvanostegisch über ein Kupfercliché gezogen, so ist die letzte und deshalb grobkörnigste niedergeschlagene Schicht diejenige, von der gedruckt wird, wird hingegen galvanoplastisch die Mutterplatte zunächst in Eisen abgeformt und dann Kupfer auf ihre Rückseite niedergeschlagen, so ist die erste Eisenschicht, welche die feinste Textur besitzt, Druckfläche. Dem Vorteil der dickeren Schicht gesellt sich meines Erachtens ein Moment hinzu, welches aus Lenz' Versuchen zu entnehmen ist. Die ersten Anteile niedergeschlagenen Eisens sind am reichsten an Wasserstoff, mit zunehmender Dicke geht der Wasserstoffgehalt zurück. Nun geht aber die Härte der galvanischen Eisenniederschläge, die der Galvanostegie des Eisens den Namen Verstählung eingetragen hat, unzweifelhaft mit dem Wasserstoffgehalt des Metalls parallel. Die Eisenclichés, bei denen die erste Niederschlagsfläche Druckfläche ist, tragen die härteste Schicht an der Front, die galvanostegisch bedeckten Kupferplatten die weichste. Gegen die verstählten Kupferplatten haben die Eisenclichés einen ins Auge fallenden Nachteil. Während erstere, wenn ihre Eisenhaut nach einiger Benutzung das Kupfer durchscheinen lässt in Schwefelsäure, oder noch eleganter in äusserst verdünnter Salpetersäure spielend leicht vom Eisenüberzug befreit und nach dem Abspülen neu verstählt und mit unveränderter Brauchbarkeit wieder benutzt werden können, sind Eisenclichés, welche sich abgenutzt haben, nicht wieder regenerierbar, sondern es muss nach der Mutterplatte ein neues Cliché hergestellt werden. Da die Entfernung einer alten und die Aufbringung einer neuen Verstählung nur wenige Minuten erfordert, möchte man geneigt sein, diesen Nachteil der Eisenclichés für ausschlaggebend zu halten. Doch trifft diese Annahme nicht zu, und der Betriebsvorteil des Drucks von Eisenclichés, der mir von Seiten anderer Staatsdruckereien für den Banknotendruck anerkannt wurde, überwiegt.

Herr Gropl, welchem der galvanoplastische Betrieb der Druckerei für Wertpapiere der Österreichisch-Ungarischen Bank untersteht, hatte die Güte, mir eine galvanisch nach dem von ihm ausgearbeiteten Verfahren seines Instituts hergestellte Eisenplatte zu überlassen. Diese Platte war auf der Vorderseite glatt, während die Rückseite fein krystallinische Textur zeigte. Sie war 0,3 mm stark, vollständig eben, und liess sich nur zu einem sehr flachen Bogen, ohne zu brechen, biegen. Ihre Neigung zum Rosten war eine sehr geringe. Nach dreivierteljährigem Liegen in der feuchten Luft des hiesigen Laboratoriums zeigt sie heute noch kaum merkliches

[1]) Meidinger, Beilage zu Nr. 12 der bad. Gew.-Ztg. vom 31. 12. 1867. Meidinger will Ammonium in solchen Eisenplatten wahrscheinlich gemacht haben. Nähere Angaben darüber fehlen.

Rosten. Ältere Platten, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt waren, und die ich in Wien sah, liessen die gleiche Widerstandsfähigkeit erkennen.

Von dieser Platte wurden zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes Abschnitte von 2,6280 g bezw. 2,3013 g im Sauerstoffstrome bei 1200° verbrannt. Das Eisen befand sich dabei in einem Porzellanschiffchen, das in ein Porzellanrohr (Masse 7 der kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin) eingeschoben war. Das Porzellanrohr seinerseits wurde elektrisch geheizt, wie ich das früher beschrieben habe.[1]) Der Heizappaıat bestand in einem zum Rohr gebogenen Platinblech mit angelöteten Kupferlaschen, die in mit Quecksilber gefüllte, stromzuführende Näpfe tauchten. Das rohrförmige Platinblech umhüllte das Porzellanrohr und war seinerseits gegen Wärmeabstrahlung durch Asbestumwicklung geschützt. Der zugeführte Sauerstoff wurde mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, der entweichende Wasserdampf in gewogenen Absorptionsapparaten mit der gleichen Beschickung aufgefangen. Es fanden sich 4,3 bezw. 2,6 mg Wasser, entsprechend 0,018 % bezw. 0,012 % Wasserstoff. Da gleiche Gewichte Eisen und Wasserstoff im Volumverhältnis 1 : 0·0000 1156 stehen, berechnet sich daraus im Mittel ein Volumenverhältnis $\frac{H}{Fe} = 17{,}3$. Indessen ist damit nicht sowohl der genaue Wert als vielmehr die obere Grenze bestimmt, da fast regelmässig bei dieser Art gravimetrischer Bestimmung ein wenig mehr Wasser gefunden wird, als dem Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz entspricht. Dieses durch kleine Mengen Feuchtigkeit entstehende Plus an Wasser erreichte bei einem blinden Versuch 1,6 mg. Der Fehler wird unerheblich, sobald das der Substanz entstammende Wassergewicht relativ gross wird, was hier nicht zutrifft. In Berücksichtigung dieses Fehlers wird man für das Volumenverhältnis $\frac{H}{Fe}$ etwa 12 zu setzen haben. Lenz giebt für dünnere und demgemäss an Wasserstoff reichere Proben des nach Kleins Methode erzeugten Eisens $\frac{H}{Fe} = 15 \cdot 8$ bezw. 12,8. Diese Zahlen sind auf 16,3 bezw. 13,4 zu erhöhen, wenn man berücksichtigt, dass Lenz nach seinen eigenen Angaben 0,6 bezw. 0,5 Vol. Wasserstoff (Vol. des $Fe = 1$) durch Oxydation beim Ausglühen des Eisens in seinem Analysenapparat verliert, die er als Wasserdampf wiederfindet. Die Zahlen stimmen in der Grössenordnung befriedigend mit den von mir gravimetrisch erhaltenen. Eine genauere gravimetrische Ermittlung hätte die Anwendung wesentlich grösserer Eisenmengen bei der Verbrennung erfordert, was nach der Grösse der mir überlassenen Wiener Platte nicht thunlich war.

Um festzustellen, welchen Betrag bei Fällung mit hohen Stromdichten der Wasserstoffgehalt im Eisen erreichte, wurde aus einem Eisenbade, das je $^1/_2$ Molekül Eisenvitriol und Magnesiumsulfat im Liter enthielt, mit $2^1/_4$ Amp. pro qdcm kathodischer Stromdichte auf versilbertem und dann jodiertem Kupfer Eisen niedergeschlagen. Die Rückseite der Kupferplatte war mit Kopallack bedeckt. Die Sprödigkeit des Eisenniederschlages ist in diesem Falle so gross, dass er in Fetzen während der Abscheidung zerreisst, die mit der Mitte an der Kathode festhaftend, ihre Ränder gegen die Anode vorwölben, so dass sie gegen die Anode offene Halbcylinder bilden. In der gleichen Weise wie oben beschrieben verbrannt, ergaben drei Proben solchen Eisens von 2,3142 g, 2,1960 g und 1,1689 g, 17,8 mg bezw. 21,0 mg bezw. 9 mg Wasser entsprechend 0,09 bezw. 0,11 und 0,085 % Wasserstoff. Daraus folgt im Mittel (den dritten Versuch wegen der geringen Menge des angewandten Eisens nur mit $^1/_2$ bewertet) 0,097 Gewichtsprozent entsprechend einem Volumenverhältnis $\frac{H}{Fe} = 112$. Lenz findet volumetrisch bis 185 Volumina Gas im Eisen. Bei seinen Gasanalysen beträgt in Volumprozenten

Wasserstoff	53,4	68,7	60,3	58,3
Wasserdampf	3,3	2,2	3,0	4,9
Ursprünglicher Wasserstoff	56,7	70,9	63,3	63,2

Für ein Gesamtgasvolumen, welches 185 mal das Eisenvolumen übertraf, berechnen sich also nach Lenz Verhältnisse $\frac{H}{Fe}$ zwischen 105 und 129, mit den hier mitgeteilten gravimetrischen Bestimmungen übereinstimmend. Lenz findet ausser Wasserstoff und Wasserdampf, der aus Wasserstoff während der Austreibung entsteht, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff. Die Mengen dieser Bestandteile zeigen sich in der willkürlichsten Weise wechselnd. Lenz sieht in Stickstoff und Kohlensäure Bestandteile, welche das Eisen bei seiner Fällung aus der Luft und Kohlensäure haltenden Lösung mit niederge-

[1]) Haber. Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. München bei Oldenbourg 1896. Seite 45 ff.

rissen hat. Dieser Anschauung wird man nicht leicht beipflichten. Es ist nicht wohl zu verstehen, dass Eisen bis zum fünfzehnfachen seines Eigenvolumens Stickstoff mit niederreisst, und dass es diesen Stickstoff so festhält, dass derselbe im Vacuum der Quecksilberluftpumpe bei 100° noch nicht, bei 600° sehr unvollständig, und erst bei 1000° ganz frei gegeben wird. Ähnliches gilt von der Kohlensäure und besonders anstössig erscheint das Kohlenoxyd, für dessen hohe Beträge Lenz selbst keine Erklärung zu geben vermag. Ich bin noch nicht in der Lage gewesen, diese gasanalytischen Bestimmungen zu wiederholen, aber ich erachte sie einer Revision für sehr bedürftig.

In qualitativer Beziehung habe ich noch anzumerken, dass die aus dem oben genannten Eisenbade (je $^1/_2$ Molekül Magnesiumsulfat und Eisenvitriol im Liter) bei 0,25 Amp. pro qdcm Kathode auf einseitig lackierter Kupferfläche auf wachsendem Eisenniederschlage tadellos ausfielen. Die Kupferplatte krümmte sich dabei in der von Lenz beschriebenen Weise zu einem gegen die Anode offenen Bogen. Ich wählte dann als Niederschlagsfläche einen Kupfercylinder, welcher in einem als Anode dienenden Eisenrohr aufgehangen war. Bei dieser Anordnung, bei welcher jede folgende Niederschlagsschicht einen Cylindermantel von grösserem Radius als die vorangehende darstellte, zeigte sich die Neigung des Niederschlages, aufzureissen und abzublättern wesentlich vermehrt. Als aber der Niederschlagscylinder in regelmässige Rotation gesetzt wurde, wuchs das Eisen bis zu 0,15 mm Dicke bei der relativ hohen Stromdichte von 0,4 bis 0,42 Amp. ohne abzublättern. Diese günstige Einwirkung der Bewegung ist wohl darin begründet, dass die Verarmung an Eisen in der Grenzschicht an der Kathode aufgehalten wird.

Zu einer hübschen Beobachtung gaben die stark wasserstoffhaltigen Eisenblättchen Gelegenheit, welche sich dadurch bilden, dass das Eisen mit zu hoher Stromstärke niedergeschlagen wird, als dass es seinen Zusammenhang bewahren könnte. Werden nämlich diese dünnen, gekrümmten, zerreiblichen Eisenfetzen nach dem Trocknen in eine Bunsenflamme gebracht, so stossen sie unter dem Einfluss der plötzlichen Erhitzung ihren Gasgehalt unter Knistern und Funkensprühen ab. Die Erscheinung dauert nur einen Moment. Das Eisen läuft dabei an und zeigt, sofort aus der Flamme wieder entfernt, eine ganz ungemein vergrösserte Biegsamkeit. Mit Walzeisen von gleicher Härte verglichen, erscheinen aber auch diese entgasten Eisenstücke noch relativ spröde, sei es, dass sie ihren Gasgehalt nicht völlig verloren haben oder, was ich für richtiger halte, dass sie eine Textur besitzen, welche an sich brüchiger ist als die des mechanisch bearbeiteten Schmiedeeisens.

Ich habe einige Versuche gemacht, mit intermittierendem Strom Eisen zu fällen. Ich ging dabei von der Anschauung aus, dass das wasserstoffreiche niedergeschlagene Eisen einer relativ langsam ablaufenden Strukturveränderung unterliegt, welche die Zugspannungen in den Niederschlägen bedingt. Es schien möglich, auch mit relativ hohen Stromdichten cohärente Niederschläge zu erzeugen, wenn der Strom jeweils nach Abscheidung einer dünnen Eisenhaut vorübergehend unterbrochen und diesem Niederschlage Zeit gewährt wurde, seine Verwandlung zu absolvieren. Diese Versuche wurden indessen anderer Arbeiten wegen abgebrochen, ehe sie zu einem Resultate geführt hatten.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Erscheinungen bei der Elektrolyse des Platinchlorids. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **63** (Jubelband), 423—430 (1897). Verf. untersuchte die Niederschlagsmenge des Platins vom Gesichtspunkt des Faraday'schen Gesetzes aus einer Lösung von H_2PtCl_6 und $PtCl_4, 5H_2O$. Die Strommenge wurde gemessen und das niedergeschlagene Platin gewogen, dann geglüht und wieder gewogen. Es zeigte sich ein verhältnismässig starker Glühverlust, den Verf. als mitausgefallenen Wasserstoff anspricht. Platinausbeute und Stromdichte bei gegebener Kathodengrösse wachsen nicht proportional, sondern erstere wächst bedeutend schneller. Der Glühverlust steigt mit der Platinausbeute, nimmt aber relativ zu dieser mit wachsender Stromdichte ab. Verf. berechnet unter Berücksichtigung des mitgefällten Wasserstoffs eine Wertigkeit des Platins von 2—3. Dieses Resultat ist vor der Hand den heutigen Anschauungen der Wertigkeitsverhältnisse sehr schwer einzuordnen. — Bei Versuchen mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung (vergl. Kohlrausch, „platinierte Elektroden", diese Ztschr. III. 368; ref.) zeigte sich ein grösserer Glühverlust, als das Gewicht des Wasser-

stoffs, der nach dem Faraday'schen Gesetz überhaupt ausgeschieden werden konnte. Verf. meint, dass etwas Blei mit ausgefallen sei. Bei der Elektrolyse des $PtCl_4$ schied sich an der Anode nur Sauerstoff aus, und legt den Schluss nahe, dass an der Kathode das Platin sekundär gefällt wird und sich an der Stromleitung nicht beteiligt. Das würde die Unangreifbarkeit des Platins als Anode erklären. Auch ist bei kleinen Stromdichten ($^1/_{300}$ bis $^1/_{50}$ Amp./qcm) überhaupt keine Platinausscheidung zu beobachten. Nach einiger Zeit verändert sich jedoch die Lösung (Farbe) und es tritt an einem markierten Punkte Chlor auf, was auf eine Umsetzung der Platinchloridlösung in Wasserstoffplatinchlorid schliessen lässt. Auch hatte die gebrauchte Lösung eine weitaus grössere Leitfähigkeit als die ungebrauchte. — An der Anode zeigten sich Interferenzfarben, die beim Erhitzen verschwanden, vielleicht Superoxyd. — Eine weitere Beobachtung soll noch erwähnt werden, das Krümmen der Kathode dem Strom entgegen, wenn Platin niedergeschlagen wird. Verf. meint, dass durch Okklusion des Wasserstoffs im Platin eine Volumverminderung eintrete, zumal diese Krümmung auch nach Unterbrechen des Stromes noch zunimmt. (Die Biegung findet auch bei Nickel statt; Nickel löst sich von unnachgiebiger Kathode in kleinen aufgerollten Blättchen los, ist die Kathode nachgiebig, so krümmt sie sich konkav gegen die Anode, wie Ref. zu beobachten Gelegenheit hatte. Palladium, dessen Volumzunahme bei seiner Legierung mit Wasserstoff bekannt ist, rollt sich zwar zuerst konvex, im weiteren Verlauf der Elektrolyse jedoch ebenfalls konkav. Vergl. hierzu den interessanten Aufsatz von Winteler: „Über Metallniederschläge", diese Ztschr. IV. 338, der das Werfen von Metallelektroden und überhaupt den Einfluss des mitausgeschiedenen Wasserstoffs behandelt. Dass der Wasserstoff die Ursache des Werfens ist, geht daraus hervor, dass es beim Erwärmen der Lösung verhindert wird und auch keine Gasabsorption beobachtet werden kann.) H. D.

Über osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation. Isid. Traube, Wied. Ann. **62**, 490—506 (1897). Die Arbeit enthält eine Polemik gegen die heutigen Anschauungen über den Zustand von Lösungen; Verf. verficht den Standpunkt, dass von der Hypothese der elektrisch geladenen Ionen durchaus abzugehen sei, und setzt an Stelle der elektrolytischen Dissociation eine Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Alle Nichtelektrolyte verbinden sich nach der von H. Crompton aufgestellten und vom Verf. acceptierten Anschauung mit einem Molekül des Lösungsmittels, wobei die Natur des Lösungsmittels ganz gleichgültig ist; die Elektrolyte jedoch, weil sie nahezu doppelte Dampfdruckerniedrigung hervorbringen, associieren sich mit zwei Molekeln des Lösungsmittels. Verf. sucht mit Hilfe dieser Anschauung und des von ihm aufgestellten Satzes, dass die Kontraktion, die ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser hervorbringt, der Konzentration der Lösung proportional ist, und unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes, die Erscheinungen des osmotischen Druckes etc. zu erklären. Ein Erklärungsversuch, wie ohne Annahme freier Ionen eine elektrolytische Leitfähigkeit zu Stande kommen soll, wäre interessant gewesen, fehlt aber leider auch in dieser Arbeit. Im einzelnen lassen sich seine Entwicklungen nicht im Auszug wiedergeben. — Aus einer Anmerkung sei folgender Satz citiert, der für den Standpunkt des Verf. bezeichnend ist: „Leider muss zugegeben werden, dass man sich in England von Anfang an den (Dissociations-) Theorien kritischer gegenübergestellt hat, als bei uns." Im Hinblick auf die zahlreichen zweifellosen Erfolge der Theorie von Arrhenius ist jeder weitere Kommentar zu dem „leider" des Verf. überflüssig. H. D.

Association oder Dissociation? H. Jahn, Berl. Ber. **30**, 2982—2993 (1897). Die Arbeit enthält eine Erwiderung gegen die Ausführungen Traube's (siehe voriges Referat), u. a. den Nachweis, dass die theoretischen Erwägungen Poynting's, auf welche sich Traube vornehmlich stützt, und die zu seiner Associationstheorie die Hauptstütze bilden, auf einem Trugschluss basieren; ebenso werden die Erörterungen Crompton's (Journ. of the chem. soc. **71**, 925, 1897) widerlegt. H. D.

Elektrolyse und elektrolytische Leitfähigkeit einiger Substanzen, gelöst in flüssigem Ammoniak. H. P. Cady, Journ. of phys. chemistry I, 707—713 (1897). Die Ähnlichkeit von Wasser und Ammoniak in Bezug auf das Auftreten von Krystallwasser bez. Krystallammoniak (z. B. $2\,AgCl,\ 3\,NH_3$) veranlassten Verf., die Leitfähigkeit und Dissociationskraft zu vergleichen. Zunächst wurden die Versuche von Bleekrode (1878) nachgemacht, der für flüssigen Ammoniak eine gute Leitfähigkeit und eine Blaufärbung der Flüssigkeit bei Stromdurchgang konstatiert hatte. Verf. fand jedoch, dass diese Resultate durch Verunreinigungen durch Alkalisalze verursacht waren, und dass reines Ammoniak nicht leitet. Die Blaufärbung kann nicht von freiem Ammonium (NH_4) stammen, da sie bei Elektrolyse von einer Ammoniumsalzlösung in Ammoniak nicht eintritt, sondern hier nur starke Gasentwicklung zu konstatieren ist.

Bei der Elektrolyse von Silber, Kupfer, Bariumsalzen schied sich das Metall an der Kathode ab, ohne Blaufärbung der Lösung; war Natrium zugesetzt, so erschien dieselbe, wenn das Natrium im Überschuss vorhanden war. Bei Elektrolyse von Kaliumjodid schied sich an der Kathode eine graue Substanz aus (unter Wasserstoffentwicklung), die mit Wasser stark reagierte (ebenfalls unter H-Entwicklung und Bildung von KOH und NH_3OH); Verf. meint es mit KNH_2 zu thun zu haben. Die ge-

samte Wasserstoffmenge war jedoch kleiner, als dem Faraday'schen Gesetz entsprach, ein Zeichen, dass sich Kali auch ohne zu reagieren in der Flüssigkeit löste. An der Anode schied sich ein schwarzer bis olivengrüner Ansatz aus, unlöslich in Wasser, löslich unter Gasentwicklung in Äther, Alkohol, Chloroform und KJ-Lösung, beim Erhitzen, Druck und Berührung mit Säuren explosiv. Verf. hält ihn für $NH_3 J$, das solche Eigenschaften habe (soll wohl NHJ_2 heissen). Mangel an Material schloss genauere Untersuchung aus. HgJ_2 gab Quecksilber und die explosive Verbindung, $AgNO_3$ Silber, $Pb(NO_3)_2$ Blei; alle leiteten recht gut. Eine Lösung von metallischem Natrium in Ammoniak leitete gut, ohne merkliche Veränderung der Lösung (abgesehen von stärkerer Blaufärbung an der Kathode bei geringen Konzentrationen), ohne jede Polarisation. — Ferner wurden Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, die aber nur vorläufige sind, da einige Fehlerquellen, Kochen der Lösung etc., noch nicht ganz ausgeschlossen werden konnten. Die Leitfähigkeit des reinen Ammoniaks war 71×10^{-7} (Druckfehler?). Bei Natriumlösung konnte, wie oben

Salz	Gelöst in Ammoniak bei — 34°		Gelöst in Wasser bei 18°	
	v	$\lambda (\times 10^{-8}?)$	v	λ
KCl . . .	schwerlöslich			
KJ . . .	80	169	100	116
	100	178		
	110	179		
KBr . . .	100	169	128	117
	120	179		
	135	181		
KNO_3 . .	80	123	100	114
	100	124		
	120	131		
NH_4Cl . .	40	96,5	55,7	105
	50	98,5		
	55	99		
	61,5	103		
NH_4Br . .	40	124		
	50	132		
	57,5	143		
	67,5	144		
NH_4J . .	40	146		
	50	155		
	60	173	bei 25°	
$NaBr$ . . .	140	154	128	115,8
	150	158		
NaJ . . .	150	166	128	112,3
$AgNO_3$ . .	140	147	166	103,3
HgJ_2 . . .	150	102		
$HgCN_2$ . .	130	39		
$Pb(NO_3)_2$.	105	77		
	130	88		
Na*) . . .	4,28	393		
	3,97	413		
	3,8	448		

*) Diese Resultate sind etwas zu niedrig, da Spuren von Wasser vorhanden waren, und $NaOH$ ausserordentlich viel schlechter leitet als Na.

erwähnt, durchaus keine Polarisation nachgewiesen werden, auch wuchs die molekulare Leitfähigkeit mit der Konzentration, entgegengesetzt den Elektrolyten, es scheint also diese Lösung metallisch zu leiten. (Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist leider nicht bestimmt; derselbe würde über die Art der Leitung sofort Aufschluss geben.) Verf. erinnert an die von J. J. Thomson und von ihm selbst beobachtete Leitfähigkeit des Natriumdampfes.

Nebenstehende Tabelle giebt die Resultate seiner Leitfähigkeitsbestimmungen.

Aus den Ergebnissen schliesst Verf., dass die Ionisationskraft ca. so gross ist wie die des Wassers, und scheinen sie bei einigen Fällen auf eine bedeutend niedrigere Reibung hinzuweisen. H. D.

Anwendung der Dissociationstheorie von Arrhenius auf die elektromotorischen Vorgänge in den lebenden Geweben. Von W. Tschagowetz, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **28**, 657—663 (1896). Die beobachteten elektromotorischen Kräfte eines gereizten Muskels will der Verfasser als Diffusionsspannungen erklären, welche von den verschiedenen Konzentrationen der Produkte des Stoffwechsels an der gereizten und ruhenden Stelle herrühren; die fraglichen Potentiale berechnet er aus der Formel

$$\pi = \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n'}}{u + v} \frac{RT}{E} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo u und v die Ionbeweglichkeiten des betreffenden Elektrolytes, p und p_1 seine Konzentrationen sind. Da die stickstoffhaltigen Produkte der lebendigen Gewebe Nicht-Elektrolyte sind, die vorwiegendste der stickstofffreien Kohlensäure ($u = 290$, $v = 40$), und die positiven Ionen der anderen (Milchsäure, Phosphorsäure u. s. w.) dieselben sind, während die negativen Radikale wenig abweichende Beweglichkeiten besitzen, nimmt der Verfasser die Werte für Kohlensäure zu seiner Berechnung. Die Konzentration dieser ist $6^1/_2$ mal so gross an einer gereizten als an einer ruhenden Stelle, weshalb ($T = 273 + 17^0$ C.) $\pi = 0{,}047 \log 6{,}5 = 0{,}038$ Volt. (Verf. nimmt an, bei so kleiner Konzentration sei die Kohlensäure vollständig dissociiert; doch, da die Konzentration etwa $N/150$ ist, kann dies keineswegs der Fall sein. Auch ist der Einfluss der anderen vorhandenen Säuren und Salze auf den Dissociationsgrad gar nicht in Betracht gezogen. Übrigens bei Gegenwart von anderen Elektrolyten (KH_2PO_4 u. a.), welche den Muskel zu einem ziemlich guten Leiter machen, muss die Diffusionsspannung auf Null zurückgehen.) Der Verfasser fand zwischen dem quergeschnittenen Ende eines Muskels gleichmässiger Dicke (gereizte Stelle) und der natürlichen Oberfläche desselben (ruhende Stelle) eine E. M. K. = 0,043 Volt. Der Formel gemäss ist die gereizte Stelle stets negativ gegen die ruhende. Bei gleichmässigem Reiz verschwindet auch die elektromotorische Kraft.

An dem spitzen Winkel eines schiefabgeschnittenen Muskels soll der osmotische Druck grösser als am stumpfen sein, im Verhältnis als das Volum kleiner ist, weshalb sich ersterer negativ gegen den zweiten lädt, und $\pi = 0{,}047 \log \frac{180 - \alpha}{\alpha}$ ist, wo α der spitze Winkel ist.

$\alpha =$	30^0	45^0	60^0
Berechnet Volt .	0,033	0,022	0,014
Gefunden . . .	0,034	0,021	0,012

In einem kegelförmigen Muskel (m. gastrocnemius) lädt sich der Gipfel negativ gegen die Basis, und weil das Volum in der dritten Potenz, die Oberfläche nur in der zweiten Potenz mit der Entfernung vom Gipfel variiert, soll $\pi = 0{,}047 \log \frac{H}{h}$ sein, wo H und h die verschiedene Entfernungen sind. Wenn $H = 20$ mm, $h = 1$ mm, wurde 0,065 Volt beobachtet, berechnet 0,047 log 20 = 0,061 Volt.

Schliesslich weist der Verf. darauf hin, man könne den Vorgang in den Nerven beim Stattfinden einer Empfindung gleichfalls auf diffundierende elektrisch geladene Ionen zurückführen, wobei das Weber-Fechner'sche psycho-physische Gesetz: „Die Empfindung ist dem Logarithmus des Reizes proportional", durch die obige Formel seine veranschaulichende Erklärung finden würde. B. B. T.



GALVANOPLASTIK UND GALVANOSTEGIE.

Eine verbesserte Methode, um **Metalle mit anderen Metallen zu überziehen**, hat sich Snyder (Engl. Pat. Nr. 25360 von 1896) schützen lassen, und zwar betrifft die Erfindung hauptsächlich grössere Konstruktionen, wie Schiffböden, Brücken, Maschinenteile etc. Die Gegenstände können mit Gold, Silber, Kupfer und anderen Metallen oder Legierungen überzogen werden, ohne dieselben wie üblich in ein elektrolytisches Bad zu bringen. Die mit Alkali oder Säure, bei grossen Gegenständen besser mit dem Sandstrahlgebläse gereinigten Metallgegenstände werden als Kathode benutzt und mit dem negativen Pole der Stromquelle verbunden. An dem von positiven Pol kommenden isolierten Draht wird eine Art Bürste aus dem Anodenmetall oder der betreffenden Legierung befestigt, diese mit dem entsprechenden Elektrolyten getränkt und die zu überziehende Stelle wie mit einem Pinsel bestrichen, wobei darauf zu achten ist, dass die Bürste immer in Bewegung ist, andernfalls scheidet sich das Metall an der betreffenden Stelle pulverförmig ab. Die hierbei zu verwendenden Elektrolyte haben dieselbe Zusammensetzung, wie die gewöhnlichen bei der Elektroplattierung; dagegen ist eine über viermal so starke elektromotorische Kraft erforderlich. Um Metalle mit geringer Leitfähigkeit niederzuschlagen, benutzt der Erfinder einen Strom von 50—70 Volt und 25—40 Amp., bei solchen mit grösserer Leitfähigkeit wie Kupfer einen solchen von 25—30 Volt und 10—15 Amp. Die hierbei benutzte später zu beschreibende Bürste war ca. 15 cm breit und ca. 3—4 cm dick. Der elektrolytische Überzug haftet sofort und sehr fest an der Oberfläche, von welcher er sich praktisch nicht entfernen lässt. Es soll vorteilhafter sein, Legierungen an Stelle der reinen Metalle als Anoden zu verwenden, z. B. Bronze oder Muntz-Metalle an Stelle von Kupfer.

Die Form der verbesserten Bürste zeigen die Fig. 223—225. Fig. 223 ist der Längsschnitt, Fig. 224 der Querschnitt in der Linie *xx*; Fig. 225 zeigt den aus einem Asbestgewebe oder ähnlichem Material

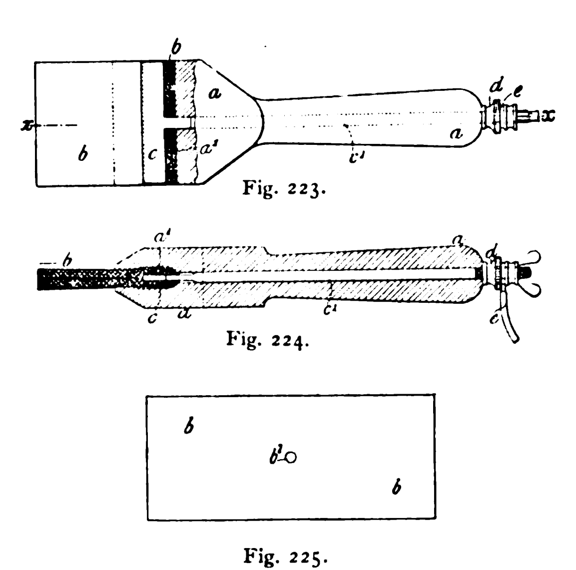


Fig. 223.

Fig. 224.

Fig. 225.

bestehenden Teil der Bürste. *A* ist der Handgriff der Bürste, *B* das Asbestgewebe, *C* ein T-förmiges Leiterstück, meist aus Kupfer, dessen schmales Ende durch B^1 und durch den Handgriff *A* gesteckt, durch Schraube *D* festgeschraubt wird. Hierdurch wird gleichzeitig das Asbestgewebe in den Schlitz A^1 hineingezogen und festgehalten.

Um eine dicke Metallschicht zu erzielen, wiederholt man das Bestreichen öfter; ebenso kann man Schichten verschiedener Metalle übereinander auftragen, nur ist hierbei jedesmal die Spannung entsprechend zu regulieren. Nnn.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

H. Moissan und P. Williams studierten die **Darstellung und die Eigenschaften der Boride des Calciums, Strontiums und Baryums.** Beim Erhitzen inniger Gemenge von Bor mit Kalk oder mit Calciumborat, sowie von Calciumborat mit Zuckerkohle oder mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen und Ausziehen der Schmelzen mit Salzsäure erhält man stets nur sehr kleine

Mengen krystallisierten Calciumborids. In besserer Ausbeute erhält man die Boride der drei Erdalkalimetalle, wenn man Gemenge von 1000 g des gut getrockneten Borats mit 630 g Aluminiumspänen und 200 g Zuckerkohle in einem Kohlentiegel im Ofen einem Strome von 900 Ampère und 45 Volt aussetzt. Dabei wird das Borat vom Aluminium reduziert, während die Kohle die Bildung von Thonerde verhindert. Die erhaltene Schmelze wird nacheinander mit verdünnter Salzsäure, mit kochender, konzentrierter Salzsäure, mit Äther, mit Toluol und schliesslich mit warmer Flusssäure behandelt, wobei das Borid als schwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Die Boride werden von Fluor, schwieriger von Chlor, leicht von Oxydationsmitteln, aber nicht von kaltem Wasser angegriffen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel B_6R. — (Compt. rend. 1897, II, **125**, 629.)

W.

In dem amerikanischen Patente Nr. 588267 vom 17. Aug. 1897 beschreibt de Chalmot einen **Lichtbogenofen,** welcher an sich keine Neuerungen aufweist, aber in erster Linie dazu bestimmt zu sein scheint, **Phosphate unter Zuschlag von Sand** zu schmelzen, um daraus **Phosphorsäure** zu erhalten. Zu diesem Zwecke sind an den Erhitzungsraum Verdichtungskammern angeschlossen, während ein Überlauf an der anderen Seite die Schlacke auf eine in Drehung befindliche Walze abliefert, von der die erstarrende, aber noch heisse Masse in einen Behälter mit Wasser fällt. Die eiserne Walze wird, um das Festhaften der Schmelze zu verhindern, von einem Hochbehälter aus stets mit Sand bestreut.

B.

Zur Gewinnung von **Stickstoffverbindungen aus Luft** will Nithack (D. R. P. Nr. 95532 vom 18. Juli 1896) die schon von Davy beobachtete Reaktion, dass bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure entsteht, durch Arbeiten unter hohem Druck technisch verwertbar machen. Zu diesem Zwecke hat er nebenstehenden Apparat konstruiert.

Das cylindrische Gefäss G ist in seinem unteren Teile mit Sieben S oder anderen zur Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten geeigneten Körpern versehen, während es in seinem oberen Teile innerhalb eines aus nichtleitendem Materiale bestehenden Einsatze die Elektrolysiervorrichtung enthält. Letztere besteht aus dem durch Metallfassung m elektrisch leitend verbundenen System von Kohlenstäben K als Wasserstoffpol und aus einem Platinkörper, z. B. Cylinder p aus Platindrahtgewebe, als Sauerstoffpol, welcher durch das poröse, auf dem ringförmigen Boden u des Einsatzes E dicht aufstehende cylindrische Diaphragma d von den Kohlenstäben, dem Wasserstoffpole, getrennt ist.

Zur Vermeidung der Mischung von nebenbei entstehendem Wasserstoff und Sauerstoff wird das Diaphragma d dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel mit einem bis oben an den Deckel des Gefässes G reichenden und hier dicht anschliessenden Aufsatz i aus nicht porösem Material, z. B. Porzellan, verbunden, welcher so die Atmosphäre über die Flüssigkeit in zwei gesonderte konzentrische Kammern teilt. Überdruck in einer der Kammern wird durch den mit beiden verbundenen Druckausgleicher D angezeigt und ausgeglichen.

Durch das mit Ableitung nach aussen und mit an der oberen Seite gleichmässig verteilten Löchern versehene ringförmige Rohr a_1, welches auf der Wasserstoffpolseite, nahe am Diaphragma d und mit diesem konzentrisch, wenig in die Flüssigkeit taucht,

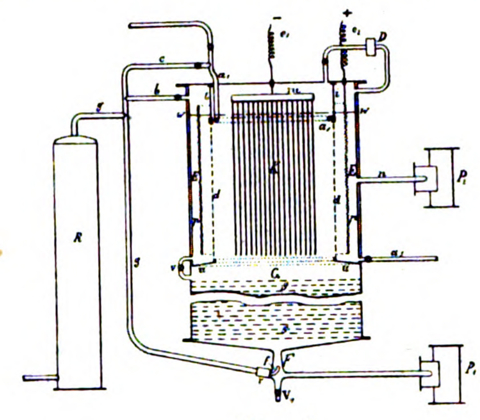


Fig. 226.

wird die entstandene Ammoniakflüssigkeit abgelassen, während die am Sauerstoffpole gebildeten flüssigen Produkte durch ein am tiefsten Punkte der Sauerstoffpolzelle in diese einmündendes Rohr a_2 abgeführt werden. Durch das Verbindungsrohrstück c wird im Bedarfsfalle Stickstoffeinlass und Rücklass, durch b Drucksteigerung der Atmosphäre über der Sauerstoffpolzelle, durch V Kommunikation der Sauerstoffpolzelle mit G bezw. der Wasserstoffpolzelle vermittelt. Zwei (in der Zeichnung nicht vorgesehene) an das Waschgefäss R sich anschliessende auszuwechselnde Luftdruckpumpen, Nieder- und Hochdruckpumpe, liefern den Stickstoff unter schwachem oder hohem Druck.

Der Betriebsvorgang an vorbeschriebenem Apparate gestaltet sich wie folgt:

Nach Auffüllen des Gefässes G mit Wasser wird zunächst mittels Niederdruckpumpe schwach gepresster, im Waschgefäss R von Sauerstoff und Kohlensäure befreiter Stickstoff durch $g\,r\,f$ oder $g\,c\,a_1$ nach G geleitet und das hierdurch verdrängte Wasser durch Stutzen F aus Ventil V_1 so lange abgelassen, bis der Wasserstand auf die Höhe der Siebschicht S herabgesunken ist. Sodann wird V_1, b und c geschlossen, sowie die Niederdruckpumpe ausgeschaltet und abwechselnd oder gleichzeitig einerseits Stickstoff mittels Hochdruckpumpe unter 50 bis 100 Atm. Druck durch $R\,g\,r$ (Rückschlagventil) und Krümmer f, andererseits Wasser mittels Pumpe P_1

im Verhältnisse der Absorption nach G gepresst. Sobald die Flüssigkeit bis zur Wasserlinie W, eventuell unter Auslassen überstehenden Gases durch a_1 ins Freie oder durch $a_1 c$ und bg nach R zurück, wieder aufgestiegen ist, werden die Poldrähte e_1 und e_2 mit der Stromquelle in Verbindung gesetzt.

Durch die chemische Einwirkung des elektrolytisch nascierenden Wasserstoffes auf den gelösten Stickstoff bildet sich bei K Ammoniak bezw. Ammoniakflüssigkeit, die durch a_1 nach aussen abgeführt wird.

Bei p entsteht zunächst nur Sauerstoff, welcher bei durch D angezeigtem Überdruck der Sauerstoffatmosphäre nach aussen abgelassen wird. Im späteren Stadium wird sich der Vorgang am Sauerstoffpole in der Weise ändern, dass durch das Diaphragma d diffundierte Ammoniakflüssigkeit unter Einwirkung des elektrolytisch nascirenden Sauerstoffes zu Ammoniumnitrat oxydiert wird; indess dürfte die solcherart zugeführte Ammoniakmenge zur Bindung des disponiblen Sauerstoffes nicht genügen und die Zuführung weiterer Mengen, am besten konzentrirtester Ammoniakflüssigkeit, zum Sauerstoffpole zweckmässig sein. Zu diesem Ende wird in etwa halber Höhe des Wasserstandes in der Sauerstoffpolzelle diese durch Rohr n mit einem Behälter bezw. einer Druckpumpe P_2 für konzentrirte Ammoniakflüssigkeit in Verbindung gehalten, welche Vorrichtungen wiederum aus dem durch die Ammoniakerzeugung des Apparates ergänzten Vorrate an Ammoniak zu versorgen sind.



ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Über Chromrhodanüre. A. Speransky, Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. **28**, 329—334 (1896). Verf. gelang es, durch Ausschütteln mit Äther rhodansaures Chrom rein darzustellen, was bisher nicht gelungen war. Weil aber die Substanz von Äther nicht ganz zu reinigen ist, ist die Gefrierpunktserniedrigung bedeutend grösser als der Molekulargrösse $Cr(CNS)_3$ entspricht. Die elektrolytische Dissociation ist sehr klein, Molekularleitfähigkeit bei 25° 5 bis 20 ($v = 2,5—80$), während gleich verdünnte Lösungen von $CrCl_3$ 350—400 zeigten; die gegebenen Zahlen stimmen schlecht, zeigen aber, dass die Leitfähigkeit mit der Verdünnung nur langsam zunimmt. Die Lösungen sind unbeständig; der Widerstand nahm durch Einfluss des direkten Sonnenlichtes in wenigen Stunden, bei zerstreutem Licht in einer Woche etwa um die Hälfte ab. Es scheint hydrolytische Zersetzung durch Belichtung einzutreten.

Dasselbe zeigte eine Lösung von $K_3Cr(CNS)_6$; wahrscheinlich ist dies der Grund, weshalb P. E. Walden zu grosse Werte für die Leitfähigkeit fand. Verf. fand:

$v =$	118,5	124,4	474
$\lambda =$	308,6	311,0	340,3

Nach der Gefrierpunktserniedrigung scheint das Salz in Lösung in vier Ionen zu zerfallen (Mol. Ernied. 60—80), wie auch die chemischen Reaktionen (kein Niederschlag in der Kälte mit $FeCl_3$, NH_4OH oder $(NH_4)_2SO_4$, Niederschlag von $Ag_3Cr(CNS)_6$ mit $AgNO_3$) auf komplexe Ionen hinweisen. B. B. T.

Herstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege. F. Foerster und W. Mewes, Journ. pr. Chem. **56**, 353—364 (1897) enthält im wesentlichen das diese Zeitschr. **4**, 268 Ausgeführte. H. D.

Ein Verfahren zur **Erzeugung von Hefe mit Hilfe von Elektricität** wurde von Moller beschrieben. Bei demselben wird der Strom zur Sterilisation der Maische als auch der Hefe sowie zur Förderung des Gährungsprozesses durch Sauerstoffzufuhr benutzt. Die Maische wird nach der Verzuckerung direkt auf 15 bis 18° abgekühlt und während dessen einem Strome von ca. 5 Ampère unterworfen, wodurch sie völlig sterilisiert wird. Als Anodenmaterial wird zweckmässig Aluminium verwendet, da die gebildeten Aluminiumsalze das Wachstum der Hefe günstig beeinflussen. Als Kathode kann die Kühlschlange benutzt werden. — Die zur Benutzung kommende Mutterhefe wird ebenfalls von den meisten etwa in sie gelangten fremden Keimen durch Elektrolyse befreit. Die dabei benutzte Stromstärke schwankt je nach der Natur der angewandten Hefe zwischen 3 bis 7 Amp. Mit der gereinigten Hefe wird die sterlisierte Maische angesetzt und während der sehr rasch eintretenden Gährung in einer Anodenkammer der Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff ausgesetzt. Hierbei wird unter Vermeidung aller störenden Nebengährungen eine kräftige, ausserordentlich wirksame Hefe in sehr guter Ausbeute erzeugt, die man sofort weiter zum Einsäen in frische, sterilisierte Maische verwenden kann. Die bisher übliche Säuerung fällt als überflüssig fort. — (Revue techn. 1897, 420.) W.



ELEKTRODEN UND DIAPHRAGMEN.

Peyrusson scheint bei der Herstellung der ihm früher patentierten **Schraubenelektroden** auf Schwierigkeiten gestossen zu sein; er ersetzt dieselben daher durch **Spiralelektroden**. D. R. P. Nr. 94296; Zusatz zu Nr. 87338.

Ist eine Abscheidung von Anionen und Kathionen nicht erforderlich, wie z. B. bei der elektrolytischen Behandlung von Wein, so kann man unter Weglassung des Diaphragmas die beiden Schrauben- bezw. Spiralelektroden ineinander legen, wodurch zugleich der innere Widerstand wesentlich veringert wird. Man führt dann zweckmässig den Elektrolyten durch die so entstehende Doppelschraube bezw. Doppelspirale in der Weise, dass er in den einen



Schrauben- bezw. Spiralgang eintritt und durch den benachbarten wieder zurückfliesst. Diese Modifikation eignet sich besonders für die Elektrolyse mittels Wechselstromes.

Die beistehende Zeichnung stellt einige beispielsweise Ausführungsformen des Erfindungsgedankens dar.

In Fig. 227 und 228 sind die beiden als Elektroden ausgebildeten Gefässhälften $b\,b^1$ mit den Spiralen a bezw. a^1 versehen, welche durch eine poröse Scheidewand c getrennt sind. Die Isolierung der Elektroden $b\,b^1$ geschieht durch Gummistreifen d. Die Kathoden- bezw. Anodenflüssigkeit tritt aus Hahn e bezw. f in die Kathoden- bezw. Anodenspirale ein und verlässt sie wieder durch Hahn h bezw. g, nachdem sie auf ihrem ganzen Wege durch die einzelnen Spiralgänge der Einwirkung des Stromes ausgesetzt war. Die Elektroden und Spiralen sind

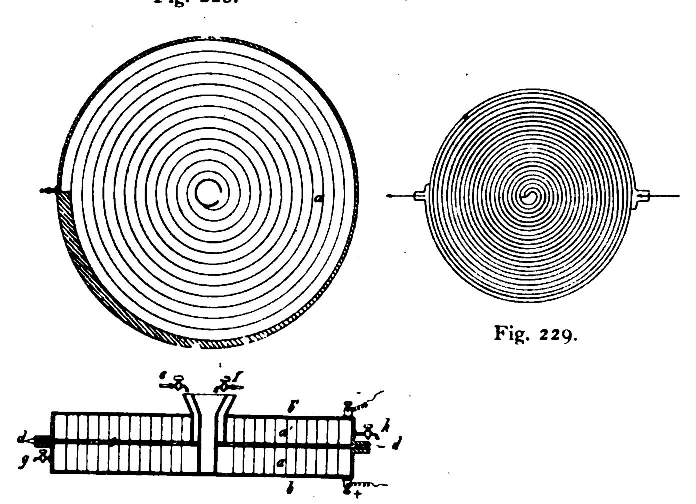


Fig. 228.

Fig. 229.

Fig. 227.

aus leitendem Material hergestellt. Das Diaphragma c wird zweckmässig aus in Asbestgeweben eingehüllten losen Asbestfäden hergestellt.

Will man nur an einer Elektrode eine energische elektrolytische Wirkung erzielen, so kann man auch diese allein mit der Spirale versehen.

In Fig. 229 sind die beiden mit den Elektroden verbundenen Spiralen ineinander gelegt, so dass jedoch eine Berührung der einzelnen Spiralgänge nicht eintritt. Die Böden der Spiralen sind im Innern mit Isoliermaterial ausgelegt. Die Anwendung eines Diaphragmas ist hier nicht erforderlich. Der Elektrolyt tritt in den einen Spiralraum ein und kehrt, im Spiralzentrum angelangt, durch den benachbarten Spiralraum wieder zurück. Diese Anordnung eignet sich besonders für die Elektrolyse mittels Wechselstromes. B.

Elektrode von Street. (Engl. P. Nr. 11338 von 1896.) In Fällen, in denen es erwünscht ist, einen Metallniederschlag von der ursprünglichen Kathode abzulösen, dass ersterer sehr fest auf letzterer haftet, so dass diese nur schwierig und oft bis zur Unbrauchbarkeit beschädigt abgelöst werden kann. Wendet man aber als Kathoden nicht massive Körper, sondern nach den in Fig. 230—232 dargestellten Art aufgewickelte Hohlkörper an, so ist es

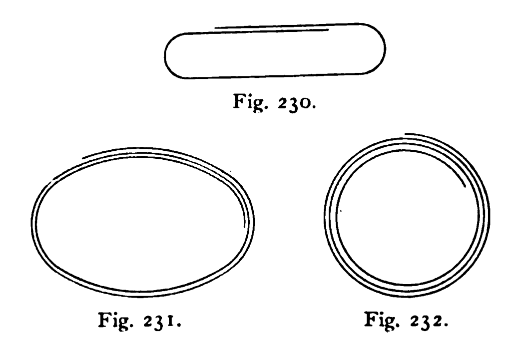


Fig. 230.

Fig. 231. Fig. 232.

ja ein Leichtes, das Volumen derselben durch Anziehen der Bleche von innen aus zu verringern und damit den Niederschlag als Hohlkörper zurückzulassen. B.

Für die Elektrolyse im Schmelzflusse ordnet Dronier die **Elektroden** auf zwei rostähnlichen Rahmen im Deckel des Schmelzgefässes an, ohne jedoch anzugeben, welchem spezielleren Zwecke sein Apparat dienen soll.

Fig. 233.

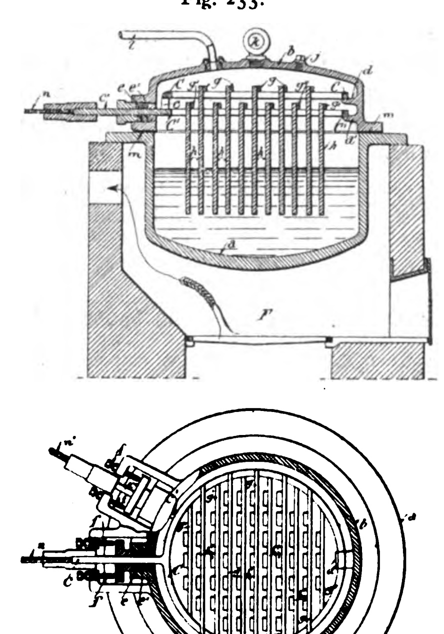


Fig. 234.

Der oberhalb des Rostes F gelagerte Schmelzbehälter a ist mit einem abnehmbaren Deckel b ausgerüstet. Dieser Deckel b wird von zwei wagrechten

Stangen $c c^1$ durchsetzt, an welche die Kabel n bezw. n^1 angeschlossen sind. Der stabförmige Körper c ist mit einem Ring C leitend verbunden, welcher auf einem Ansatze d innerhalb des Deckels b aufruht. Ebenso ist der stabförmige Körper c^1 mit einem von den Ansätzen d^1 des Deckels b gestützten Ringe C^1 leitend verbunden. Während der Ring C durch unter sich parallele Stäbe g zu einem Rost vervollständigt wird, geschieht dieses bezüglich des Ringes C^1 durch ebensolche Stäbe g^1. Die Ringe CC^1 und die Stäbe $g g^1$ sind aus leitendem Material, die Ringe C bezw. C^1 gegen die Ansätze $d d^1$ isoliert. Die Elektroden h sind an den Stäben $g^1 g^1$ abwärts zeigend befestigt, derart, dass alle Kathoden mit den Stangen des anderen Rostes leitend verbunden sind.

Beim Ausführungsbeispiel ist der Deckel b mit einem Rohr l zum Anschluss an eine Luftpumpe zwecks Luftleermachens des Schmelzraumes ausgerüstet, demgemäss werden auch die durch den Deckel nach aussen reichenden Stäbe $c c^1$ durch Stopfbüchsen $e e^1 f$ abgedichtet. B.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Hauptversammlung 1898 betreffend.

Die genaue Tagesordnung zur Hauptversammlung wird Ende März an die Herren Mitglieder versandt werden. Unter Hinweis auf die Veröffentlichungen in Heft 15 der Zeitschrift teilen wir mit, dass die Hauptversammlung über folgende Punkte zu beschliessen hat:

a) Bericht des Vorstandes und Anträge desselben.

b) Satzungsänderungen.

c) Ort und Zeit der nächsten Hauptversammlung.

d) Wahlen.

e) Bericht der Ortsgruppe Frankfurt.

An Vorträgen sind bis jetzt angemeldet:

Herr Professor Borchers, Aachen: Mitteilungen über einen Versuchsofen für sämtliche elektrische Erhitzungsarten.

Herr Dr. Bredig, Leipzig: Thema vorbehalten.

„ Dr. Ernst Cohen, Amsterdam: Über das Weston-Element.

„ Professor Drude, Leipzig: Über das Verhalten der Körper gegen elektrische Schwingungen.

„ Professor Heim, Hannover: Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Polarisation. (Vorläufige Mitteilung.)

Derselbe: Über einen Elektrodenhalter.

Herr Dr. W. Löb, Bonn: Über die Elektrosynthese der gemischten Azokörper und Azofarbstoffe.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 570. Kunheim, Erich, i. Fa. Kunheim & Co., Berlin W., Dorotheenstrasse 32.

„ 571. Palmaer, Dr. W., Privatdozent an der Universität Upsala, Upsala.

„ 572. Krutwig, Dr. Jean, Professor, Lüttich, Belgien, Universität.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 628. Feddersen, Dr. B. W., Leipzig, Carolinenstr. 9.

„ 629. Physikalisches Institut der Universität Leipzig, Leipzig, Thalstrasse 35.

„ 630. Friedheim, Professor Dr. Karl, Bern.

„ 631. Elektrotechnischer Verein, Leipzig, zu Händen des Herrn Matthes, Leipzig-Plagwitz, Ziegelstr. 19.

Adressenänderungen.

Nr. 347. Schulze, jetzt: Winkel, Rheingau.





Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 18. 20. März 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER GOLDSCHEIDUNG AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von Dr. *Emil Wohlwill.*

(Schluss.)



Es bedarf nach den früheren Ausführungen kaum der Erwähnung, dass die soeben besprochene Regelmässigkeit in der Abnahme der Differenz von Anodenlösung und Kathodenfällung wie überhaupt die Abhängigkeit der Niederschlagsmenge von der Stromdichte an der Anode nur dann beobachtet wird, wenn für eine unausgesetzte Durchmischung der Flüssigkeit gesorgt wird. Sind die beiden Elektroden — etwa in den Schenkeln eines U-Rohrs — getrennt, gestattet man der Anodenlösung, zum Boden des Gefässes herabzusinken oder versagt aus irgend einem Grunde die für den Zweck der Durchmischung benutzte Vorrichtung, so ist der Elektrolyt in der Nähe der Kathode in ungleich stärkerem Masse als bei normaler Arbeit von derjenigen an der Anode verschieden, insbesondere ärmer an einwertigen Goldionen; es wird daher unter allen Umständen mehr, als der Stromdichte nach zu erwarten ist, die Niederschlagsmenge sich derjenigen nähern, die dem Äquivalent des dreiwertigen Goldes entspricht, und demgemäss auch die Differenz zwischen Anodenverlust und Niederschlag erheblich grösser sein als unter den Verhältnissen der mitgeteilten Versuche. Als beispielsweise bei einem Versuch über die Wirkung des Chlornatriumzusatzes auf die Lösung der Goldanode die gewöhnlich angewandte Rührvorrichtung unbenutzt blieb, ergab die Wägung, dass bei einer Stromdichte von etwa 70 Amp./qm der Anodenverlust pro Ampèrestunde 4,81 g, die Gewichtszunahme der Kathode nur 3 g, also über 60 % weniger betragen hatte, obgleich der Abstand der Elektroden ein sehr kleiner war und demgemäss, wie auch die zweite Zahl erkennen lässt, eine teilweise Durchmischung der Flüssigkeiten stattfinden musste. Als darauf die Lösung gut durchgerührt worden und auch während der darauf folgenden Elektrolyse für rasche Ausgleichung der Veränderungen gesorgt war, wurden bei gleicher Oberfläche und wenig erhöhter Stromstärke pro Ampèrestunde 5,14 g Gold gelöst und 4,16 g niedergeschlagen. Unter geeigneten Umständen wird es ohne Zweifel bei dem zweiten von derartigen aufeinander folgenden Versuchen auch vorkommen, dass abweichend von dem gewöhnlichen Verhältnis der Niederschlag den Anodenverlust überwiegt. Auch dass in solcher Weise geradezu willkürlich das Niederschlagsäquivalent abzuändern und zu bestimmen ist, gehört zu den charakteristischen Eigentümlichkeiten der Goldelektrolyse, die sich aus dem Vorhandensein ver-

schiedenartiger Ionen nebeneinander mit Notwendigkeit ableiten lassen.

Es erübrigt, in diesem Zusammenhange auf die naheliegende Frage einzugehen, wie weit der erörterten Gesetzmässigkeit entsprechend, mit Verringerung der Stromdichte Anodenverluste, Niederschlagsmengen und die Differenz der korrespondierenden Zahlen zunehmen, und ob insbesondere — wie man erwarten darf — auf diese Weise Verhältnisse erreicht werden, bei denen auf ein Überwiegen der einwertigen Goldionen und eine Annäherung an die völlige Ausschliessung der dreiwertigen zu schliessen ist.

Schon die letztangeführten Versuchsergebnisse lassen deutlich erkennen, dass bei Verringerung der Stromdichte unter die früher in Betracht gezogenen Werte eine weitere Zunahme sowohl des Anodenverlusts, wie der Niederschlagsmenge stattfindet. Versuche mit wesentlich geringeren Stromdichten führen leicht zu Verhältnissen, unter denen jene weitergehenden Erwartungen sich bestätigen. Dabei erweist sich allerdings als unerlässlich, einen bisher nicht berücksichtigten Umstand in Betracht zu ziehen. Gold in jeder Form ist auch ohne Strom in mit Säure versetzter Goldchloridlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unlöslich und bei höherer in rasch steigendem Verhältnis — ohne Zweifel als Goldchlorür — löslich,[1]) die dadurch bedingte Gewichtsverminderung findet ohne Zweifel in vollem Masse auch dann statt, wenn das angewandte Goldblech in heisser Lösung als Anode dient und nicht minder — wenn auch vielleicht in verringertem Masse — wenn es als Kathode benutzt wird. Wird daher wie bei den früher angeführten Vergleichungen — bei Temperaturen zwischen 65 und 70° C. — elektrolysiert, so erscheinen die Ergebnisse der Wägung bei Versuchen mit sehr geringer Stromdichte ohne Korrektur als völlig unbrauchbar: der Anodenverlust ist zu gross, die Niederschlagsmenge zu klein. So habe ich bei zweistündiger Elektrolyse einer vorher nicht gebrauchten, mit Salzsäure versetzten, auf 66—69° C. erhitzten Goldlösung bei einer Stromdichte von etwas mehr als 1 Amp./qm und einer Stromstärke von 0,007 Amp. einen Anodenverlust = 0,1152 und eine Gewichtszunahme der Kathode = 0,0296 erhalten; diese Zahlen entsprechen einem Lösungsverlust von 8,2 g und einem Niederschlag von 2,1 g Gold pro Ampèrestunde, während auch, wenn ausschliesslich einwertige Goldionen in Lösung gingen, der Anodenverlust nur 7,35 g pro Ampèrestunde betragen könnte.

Bei derartigen Versuchen mit sehr geringen Stromdichten ist ferner zu beobachten, dass eine merkliche Abscheidung von feinverteiltem Gold nicht allein an der Anode während der Elektrolyse überhaupt nicht, sondern auch nach Unterbrechung des Stromes bei der Abkühlung nur in geringem Masse stattfindet; eine zur Elektrolyse benutzte Goldlösung zeigt noch mehrere Wochen später das Verhalten einer Mischung von Auri- und Aurochlorid; stellt man in eine solche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein Goldblech, so lässt dasselbe schon nach mehreren Stunden eine Gewichtsvermehrung erkennen; es findet eine teilweise Wiederabscheidung des bei höherer Temperatur mit oder ohne Mitwirkung des Stromes gelösten Goldes in Berührung mit kompaktem Golde statt; der Versuch lässt sich mit derselben Lösung viele Tage hindurch wiederholen; beträchtliche Ausscheidungen sind in kürzerer Zeit nachzuweisen, wenn man in einer Lösung, unmittelbar nachdem sie bei höherer Temperatur mit löslicher Goldanode der Elektrolyse unterworfen worden, ein Goldblech stellt und mit der Lösung erkalten lässt; aber auch in diesem Falle ist die erste Ausscheidung nur ein Teil des zu Chlorür gelösten Goldes. Finden während der Elektrolyse Schwankungen der Temperatur nach oben und nach unten statt, so ergeben sich Wirkungen in entgegengesetztem Sinne, die sich nicht leicht genau berechnen lassen. Zur Verdeutlichung mag noch das folgende Beispiel angeführt sein. Bei einem zweistündigen Versuch hatte bei Temperaturen von 72 bis 82° C. die Anode 0,0518 g pro Stunde abgenommen, die Kathode nur 0,01 g zugenommen. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde in dieselbe Lösung ohne Strom ein Goldblech gestellt und die Temperatur auf 69—70° C. gehalten, das Blech zeigte nach Ablauf einer Stunde eine Gewichtszunahme von 0,0267 g; als dann von Neuem die Temperatur auf 80—85° C. gesteigert wurde, erlitt dasselbe Blech wiederum ohne Strom in der gleichen Lösung eine Gewichtsverminderung von 0,0195 g in der Stunde. Es ist nicht zu bezweifeln, dass in gleicher Weise auch geringere Änderungen der Temperatur Gewichtsveränderungen der Elektroden bald in dieser, bald in jener Richtung bewirken

---

[1]) Eine Notiz darüber fehlt in den meisten Büchern; die Thatsache ist — allerdings in Beschränkung auf „Goldschwamm“ und erhitzte Lösung und ohne Erwähnung des Umstands, dass Säure zugegen sein muss — von Prat in den Comptes rendus 70, 842 angeführt, die Entstehung und Wiederzersetzung von Goldchlorür ist bei jeder Behandlung von Gold mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Königswasser zu beobachten.

werden. Man muss demnach, um zu vergleichbaren Thatsachen in betreff des Zusammenhangs von Stromdichte und elektrochemischem Äquivalent zu gelangen, nicht allein die chemische Lösung bei gleicher Temperatur in Rechnung bringen, sondern auch für jeden Versuch eine frische, zur Elektrolyse nicht benutzte Lösung verwenden und während der Elektrolyse Änderungen der Temperatur möglichst vermeiden.[1]) Ist auch auf diese Weise trotz aller aufgewandten Vorsicht nur näherungsweise die reine Wirkung des Stroms zn bestimmen, so lassen doch die korrigierten Zahlen mit voller Sicherheit erkennen, dass bei abnehmender Stromdichte in den Goldlösungen in immer steigendem Masse die einwertigen Goldionen sich vermehren.

Zwei Goldbleche derselben Beschaffenheit und Grösse, wie sie in dem oben[2]) besprochenen Versuch als Elektroden verwandt wurden, erlitten bei einer Temperatur von 68—71° C. in einer frischen Goldlösung im Verlauf von 2 Stunden ohne Strom einen Gewichtsverlust von 0,0620 g; es kann also, wenn die Elektrolyse bei gleicher Temperatur und in gleicher Flüssigkeit ausgeführt wird, sowohl für die Anode, wie für die Kathode ein stündlicher Verlust von 0,0155 g durch chemische Lösung angenommen werden. Demnach betrüge in dem anführten Falle der stündliche Verlust der Anode durch die Einwirkung des Stroms 0,0576 — 0,0155 = 0,0421, der stündliche Niederschlag an der Kathode 0,0148 + 0,0155 = 0,0303 g und es würde alsdann, da die Stromstärke während des Versuchs 0,007 Amp. betrug, pro Amp. in der Stunde 6,01 g Gold gelöst und 4,33 g niedergeschlagen sein. Bei einer Stromdichte von etwas mehr als 1 Amp./qm ergiebt sich demnach unter den von der Anode her in die Lösung gehenden Goldionen ein Überwiegen der einwertigen über die dreiwertigen im Verhältnis 72,5 : 27,5.

Bei Anwendung derselben Lösung (30 g Gold und 14 ccm konzentrierte Salzsäure im Liter), der gleichen Stromdichte und einer Temperatur von 40° C. wurden pro Ampère in der Stunde 5,6 g Gold gelöst, 3,9 g niedergeschlagen, bei 17° C. 4,7 g gelöst und 2,47 g niedergeschlagen. Im ersteren Falle sind auf Grund der ausgeführten direkten Versuche 0,003 g als durch chemische Lösung verloren in Rechnung gebracht, im letzteren Falle ist von einer derartigen Korrektur abgesehen, da bei 17° C. während einer Stunde nur unerhebliche Mengen Gold auf chemischem Wege gelöst werden. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur gehen demnach bei einer Stromdichte von 1 Amp./qm von der Anode her annähernd gleichviel einwertige und dreiwertige Gold-Ionen in die Lösung über, während bei 40° die Zahl der ersteren schon 64% betragen würde.

Diese wenigen Angaben werden bei aller Unsicherheit der angewandten Korrekturen genügen, um als Thatsache erkennen zu lassen, dass die Abweichungen des elektrochemischen Äquivalents des Goldes vom normalen des dreiwertigen Goldes bei Stromdichten unterhalb derjenigen, die sich für die Zwecke der Goldscheidung eignen, immer weiter in demselben Sinne stattfinden, wie bei den oben mitgeteilten vergleichenden Versuchen, dass also mit weiterer Abnahme der Stromdichte das Äquivalent ein immer grösseres wird. Wie in den heissen, mit Salzsäure versetzten Goldchloridlösungen bei Stromdichten von über 1500 Amp./qm der Wert des dreiwertigen Goldes beinahe erreicht wurde, so liess sich in der gleichen Lösung bei einer Dichte von etwa 1 Amp./qm eine starke Annäherung an den des einwertigen Goldes erkennen; wie dort fast ausschliesslich dreiwertige, so treten hier in weit überwiegendem Masse einwertige Gold-Ionen in die Lösung.

In ausserordentlicher Mannigfaltigkeit können demnach bei der Elektrolyse der mit Säure versetzten Goldlösung zwischen Goldelektroden ungleiche Quantitäten sowohl des Niederschlags wie des Anodenverlusts als unter einander äquivalent der gleichen Stromstärke entsprechen. Es bietet somit die Elektrolyse unter den bezeichneten Umständen ein merkwürdiges, vielleicht in seiner Art einziges Beispiel dafür, dass infolge der gleichzeitigen Entstehung verschiedenwertiger Ionen desselben Elements an der Anode in strenger Konsequenz des Faradayschen Gesetzes die Unbeständigkeit des elektrochemischen Äquivalents zur Regel wird.

Hamburg, im Dezember 1897.



[1]) Dass bei Berücksichtigung der die elektrochemische Lösung stets begleitenden chemischen Vorgänge die oben mitgeteilten Zahlen für höhere Stromdichten nur in unerheblicher Weise verkleinert werden müssen, ergiebt eine einfache Berechnung. Nach meinen Versuchen erreicht der stündliche Gewichtsverlust eines Goldblechs für 100 qcm Oberfläche bei 65° C. in der betreffenden Lösung nicht 0,02 g; da aber die grössten im Vorstehenden berücksichtigten Oberflächen noch nicht 1000 qcm betrugen, würden auch für diese die gegebenen Zahlen pro Stunde höchstens um 0,2 g zu gross und zu klein sein.

[2]) S. 422.



STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN.

Von *L. Glaser.*

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen).

(Schluss.)

Kapitel XIII.

Die Zersetzungspunkte der Kationen.

u diesen Versuchen eignen sich am besten die Basen. — Bei der anfangs verwendeten Kalilauge konnte die als konstante Arbeitselektrode verwendete mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte nicht mehr angewendet werden, da die Lauge das Superoxyd allmählich ablöst und es auch chemisch verändert, so dass keine Konstanz erzielt werden konnte. Für diese Zwecke eignete sich vorzüglich eine gut amalgamierte Zinkplatte, die während der Dauer des Versuches sehr konstant blieb. Nach dem Versuch wurde die Platte aus der Lösung genommen und mit Wasser abgespült.

Gerade bei den Basen sind die Verhältnisse einfacher als bei der vorhin erwähnten Schwefelsäure, denn wir haben hier nur zwei Kationen, von denen das eine, das Wasserstoffion, durch den Punkt 1,08 Volt an und für sich schon immer fest fixiert ist. Bei den Basen muss sich daher neben 1,08 Volt nur noch eine Sprungstelle finden, alsdann aber muss die Kurve vollständig gerade und gleich geneigt verlaufen. Die Versuche beweisen die Richtigkeit.

Volt	*n* nach $^1/_2$ Min.	$\frac{di}{dc}$
1,68	2,60	8
1,770	3,30	11
1,940	5,20	11
2,135	7,43	12
2,380	10,41	11
2,593	12,66	13
2,720	14,34	13
2,860	16,12	12
3,060	18,55	13
3,215	10,59	10
3,338	22,26	11
3,620	25,32	14
3,760	27,25	14
3,920	29,45	13
4,135	32,27	12
4,440	36,0	

Die Lösung war eine normale Kalilauge, ein Knick konnte nirgends beobachtet werden. Die gesuchte Sprungstelle liegt also, wie wir jetzt schon vermuten können, zwischen 1,08 und 1,68 Volt. Die weiteren Untersuchungen an der Kalilauge sollen zu gleicher Zeit ein Bild von dem Einfluss der Ionenkonzentration liefern, da man ja Kalilauge von 18 normal bis 0,0001 normal bequem herstellen kann. Natürlich wird man die Untersuchung mit einer sehr hohen Konzentration beginnen, denn die nun in Lösung befindlichen Kaliumionen geben ja die Gewähr dafür, dass der Sprung bei der grossen Anzahl besonders deutlich zu Tage tritt.

Untersucht wurde zuerst eine 10fach normale Kalilauge. Dieselbe wurde aus festem *KOH* kurz vor der Verwendung hergestellt. Die konzentrierte Lauge wurde in die beiden durch Heber verbundenen Bechergläser eingefüllt und dann die Elektroden eingesetzt.

Versuch:

Volt	*n* nach 1 Min.	$\frac{di}{dc}$
0,401	0,31	1,2
0,450	0,37	0,6
0,536	0,42	1,3
0,676	0,60	2,5
0,716	0,70	0,7
0,790	0,75	0,5
0,946	0,82	1,3
1,086	1,0	14
1,194	2,46	16
1,294	4,02	109
1,389	14,40	143
1,551	37,50	

Ein Kontrollversuch gab das gleiche Bild. Die Kurve steigt von 1,551 an weiter immer linear an; ich habe es deswegen unterlassen, noch weitere Zahlen hinzuzufügen.

Der Knick findet sich, wie aus der graphischen Darstellung Fig. 235 ersichtlich, bei 1,32 Volt. Ist dieser Wert nun einzig und allein dem Kaliumion eigentümlich, so muss jetzt bei einer Verdünnung der Lösung derselbe nicht konstant bleiben, sondern zunehmen.

Nun wurde 4 fach normale Kaliumhydroxydlösung untersucht. Die Kurve hat genau denselben Verlauf wie die oben skizzierte; der Sprung tritt aber jetzt etwas später bei 1,38 Volt auf. Schon hier finden wir also die Bestätigung unserer oben aufgestellten Behauptung. Der Vollständigkeit halber



soll hier noch eine Kurve, die bei Verwendung von normaler Kalilauge gefunden wurde, Platz finden.

Volt	*n* nach $^1/_2$ Min.	$\frac{di}{de}$
0,655	0,58	
0,775	0,65	0,6
0,951	0,81	0,9
1,034	1,00	2,3
1,085	1,60	11,8
1,152	2,00	6,0
1,208	2,40	7,1
1,282	2,95	7,4
1,345	3,72	12,1
1,418	9,52	80
1,462	15,63	137
1,480	19,05	190
1,515	25,82	192
1,550	32,02	177
1,602	41,32	176

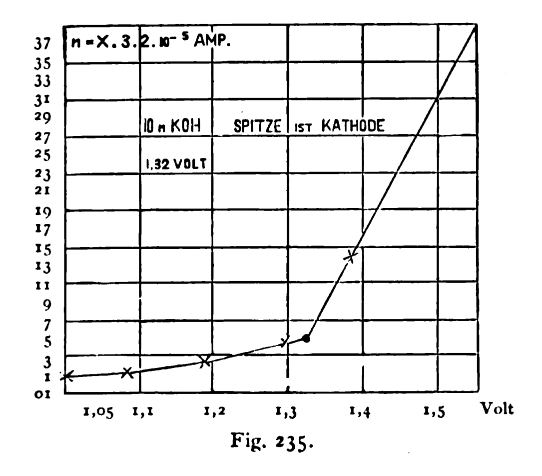


Fig. 235.

Die Zersetzungsspannung tritt auch hier noch sehr deutlich zu Tage. Wir finden hier 1,385 Volt; der Versuch ist gerade heraus gegriffen, bei Kontrolluntersuchungen wurde besonders auf den Punkt 1,4 Volt und seine Umgebung geachtet. Nach mehreren übereinstimmenden Messungen wurde 1,40 Volt als Zersetzungspunkt für eine normale Kaliumhydroxydlösung gefunden.

$^1/_8$ normal *KOH*. Hierbei zeigt sich schon der Sprung viel mehr abgeflacht, es sind eben nur noch relativ wenige Kaliumionen in der Lösung, doch ist das Ansteigen der Kurve beim Zersetzungspunkt ganz unverkennbar. Es empfiehlt sich bei diesem Versuch und überhaupt beim Arbeiten mit verdünnteren Lösungen zwischen zwei Ablesungen etwas zu warten und dann die Messung nach verschiedenen Zeiten vorzunehmen; bei sofortiger Ablesung erhält man immer zu hohe Zahlen.

Versuch:

Volt	*n* nach 1 Min.	$\frac{di}{de}$
1,183	1,80	
1,250	2,48	10
1,330	3,64	14
1,391	4,40	13
1,460	5,89	22
1,532	8,08	31
1,638	11,70	34
1,850	19,0	35

Der Knick befindet sich bei 1,45 Volt.

$^1/_{80}$ normale Kalilauge.

Die Ablesung fand nach 2 Minuten statt.

Volt	*n*	$\frac{di}{de}$
1,284	1,37	
1,300	1,43	3,8
1,355	1,58	2,7
1,426	1,85	3,8
1,533	2,70	7,9
1,619	3,55	9,8
1,702	4,35	9,6
1,789	5,4	9,8

Die Kurve ist jetzt stark abgeflacht, die Ausschläge sind relativ klein, daher sind die Ablesungsfehler ziemlich bedeutend geworden. Ein Knick ist noch zu erkennen, er befindet sich jetzt bei 1,46 Volt. Wird die Verdünnung noch mehr gesteigert, so ist es nicht mehr möglich, einen genauen Zersetzungspunkt festzustellen.

Fassen wir jetzt die gefundenen Resultate zusammen, so ergiebt sich:

KOH	10 normal	1,32 Volt
	4 „	1,38 „
	1 „	1,40 „
	$^1/_8$ „	1,45 „
	$^1/_{80}$ „	1,46 „

Diese Zahlen zeigen zur Genüge, dass der gefundene Sprung eine Eigentümlichkeit des Kaliumions ist; je weiter ich die Verdünnung treibe, um so mehr rückt der Punkt der Zersetzung vorwärts.

Ob nun die gefundenen Werte direkt die Punkte bezeichnen, bei welchen die Kaliumionen ihre Ladung abgeben und in unelektrische Kaliummoleküle übergehen, oder ob sich eine Kaliumwasserstoffverbindung abscheidet, oder ob sich eine Platinkaliumlegierung bildet, die sich sofort wieder in Wasserstoff, Kalilauge und Platin zersetzt, das ist noch nicht bestimmt anzugeben.

Thatsache ist, dass die Verschiebung der Sprungstelle nicht in der Weise von statten geht, wie sie nach der im folgenden dargelegten theoretischen Betrachtung stattfinden sollte.

Natriumhydroxyd.

Bei der Untersuchung von Natronlauge muss sich die oben festgestellte Zunahme wieder zeigen, doch müssen die Werte für gleich konzentrierte Lösungen von Kalium und Natriumhydroxyd voneinander verschieden sein, denn die Lösungstension des Kaliums ist sicher grösser als diejenige des Natriums. Für eine normale Natriumlösung muss also der Zersetzungspunkt unterhalb 1,4 Volt liegen. Untersucht wurde eine fünffach normale Natriumhydroxydlösung. — Die Erhöhung bei 1,08 Volt ist sehr gering und nunmehr steigt die Kurve geradlinig an.

Versuch:

Volt	n nach 2 Min.	$\frac{di}{de}$
1,124	1,05	
		28
1,180	2,60	
		28
1,233	4,08	
		58
1,300	7,95	
		119
1,350	13,9	
		120
1,376	17,03	
		107
1,420	22,80	
		127
1,488	31,50	

Der Sprung befindet sich bei 1,28 Volt. Die Versuche mit Ätznatronlösungen von anderer Konzentration ergeben Kurven, die ähnlich den bei Ätzkalium gefundenen verlaufen. Auch hier lässt sich wieder die Zunahme der für die Abscheidung des Natriumions erforderlichen elektromotorischen Kraft mit Abnahme der Konzentration konstatieren. Es wurden folgende Werte gefunden:

5 fach	normal $Na\,OH$	1,278 Volt
1 „	„ „ „	1,32 „
$^1/_8$ „	„ „ „	1,35 „

Die vorstehenden Untersuchungen wurden alle bei Zimmertemperatur ausgeführt,

Die starken Basen KOH und $Na\,OH$ sind im Wasser sehr löslich. Ein Liter Wasser kann ja bei 18° C. 21 Grammmoleküle $Na\,OH$ lösen. Anders ist es bei den folgenden schwächeren Basen, die nur eine begrenzte Löslichkeit haben. Keins von den wichtigeren Metallhydroxyden (abgesehen von K, Na u. Li) ist im Liter mit einem Grammmolekül löslich. Deswegen sollen auch im Folgenden immer nur die gesättigten Lösungen untersucht werden, weil hier die Verhältnisse für unsere Methode immer noch am günstigsten sind.

Baryumhydroxyd.

Relativ am leichtesten von den Hydroxyden des Ca, Ba, Sr, Mg löst sich das $Ba\,(OH)_2$ im Wasser auf. Da es wünschenswert ist, dass eine grosse Menge Baryumionen in der Lösung vorhanden sind, so wurde eine gesättigte $Ba\,(OH)_2$ Lösung mit festem Chlorbaryum geschüttelt. Ausserdem wurde darauf gesehen, dass Barymhydroxyd noch als Bodenkörper zurückblieb. Durch den Zusatz des Chlorbaryums wird, wie das Massenwirkungsgesetz zeigt, keine wesentliche Veränderung herbeigeführt.

Angenommen nämlich, wir haben eine gesättigte $Ba\,(OH)_2$ Lösung und Baryumhydroxyd als Bodenkörper, und geben hierzu Baryumionen, so wird dadurch die Konzentration der OH-Ionen zurückgedrängt, denn es gilt ja immer die Gleichung

$$\left[\overset{++}{Ba}\right]\left[\overset{-}{OH}\right]^2 = \text{Konst.}$$

Der Zusatz der Baryumionen im Chlorbaryum bewirkt demnach nur, dass ein Teil des Baryumhydroxydes ausfällt.

Mit dieser Lösung wurde nun folgender Versuch angestellt:

Volt	n nach 1 Min.	$\frac{di}{de}$
0,932	0,85	
		1,0
0,980	0,90	
		1,3
1,019	0,95	
		3,7
1,071	1,14	
		6,1
1,130	1,50	
		10,0
1,182	2,05	
		25
1,222	3,05	
		41
1,267	4,90	
		47
1,304	6,65	
		47
1,337	8,20	
		54
1,440	13,75	

Der Zersetzungspunkt ist nach mehreren Versuchen zu 1,185 Volt bestimmt worden.

Der Sprung ist jetzt schon dem Wasserzersetzungswert bis auf ein Zehntel Volt nahe gerückt, und muss deswegen bei Aufsuchung des Zersetzungspunktes mit besonderer Sorgfalt verfahren werden.

Strontiumhydroxyd.

Genau wie eben geschildert wurde auch bei dem Strontiumhydroxyd verfahren. Die Kurve verläuft ähnlich der des Baryumhydroxyds und soll deswegen nicht weiter aufgeführt werden. Als Zersetzungspunkt wurde 1,20 Volt gefunden. Die Sprünge von Baryum- und Strontiumhydroxyd liegen für gesättigte Lösungen demnach ziemlich nahe bei einander; die beiden Basen gleichen sich ja auch in ihrem chemischen Verhalten in hohem Grade.

Untersuchungen bei 0° Celsius ergaben einen Zersetzungspunkt, der dem bei Zimmertemperatur



gefundenen sehr nahe steht. Wahrscheinlich nimmt also der Zersetzungswert mit abnehmender Temperatur etwas ab, doch wird diese Abnahme dadurch kompensiert, dass ein grosser Teil Baryumhydroxyd auskrystallisiert und somit die Ionenkonzentration vermindert wird.

Magnesiumhydroxyd.

Weit weniger wie Baryum- und Strontiumhydroxyd ist $Mg(OH)_2$ im Wasser löslich. $Mg(OH)_2$ wurde mit Wasser geschüttelt und dann mit Magnesiumsulfat im Überschuss versetzt. Um ganz sicher zu gehen, fügte ich noch einige Tropfen einer verdünnten Kalilauge hinzu.

Versuch:

Volt	n nach 1 Min.	$\frac{di}{dc}$
0,938	0,95	
1,022	1,10	1,8
1,048	1,15	1,9
1,145	1,55	4,1
1,200	1,80	4,6
1,242	2,02	5,2
1,289	2,35	7,0
1,355	3,00	9,8
1,448	5,60	28
1,500	8,50	56
1,550	11,75	65
1,601	14,50	54
1,664	18,32	61

Der Sprung befindet sich bei 1,40 Volt. Spätere Kontrollversuche ergaben im Verein mit obigem Wert, 1,395 Volt.

Calciumhydroxyd.

Dasselbe wurde aus reinem, gebranntem Marmor hergestellt und mit Wasser längere Zeit bis zur Sättigung geschüttelt, etwas erwärmt und dann festes Chlorcalcium hinzu gegeben. Die erhaltene Kurve hat denselben Verlauf wie die des Magnesiumhydroxydes, nur liegt der Zersetzungspunkt hier tiefer. Derselbe wurde nach mehreren Versuchen zu 1,33 Volt festgestellt. Die Untersuchung der gesättigten Lösungen ergeben nicht so scharfe Werte wie bei Kalium und Natriumhydroxyd. Hierbei kommt eben immer noch in Betracht, dass bei Stromdurchgang an der kleinen Kathode sich unlösliches Hydroxyd abscheidet und die Spitze umkleidet, wodurch ja Komplikationen entstehen müssen.

Kapitel XIV.
Zusammenfassung.

Die im Vorhergehenden gefundenen Werte waren alle nur für gesättigte Werte gefunden worden. Zur besseren Übersicht wäre es nötig, sie alle auf eine Konzentration z. B. Normallösungen umzurechnen. Nehmen wir die untersuchte 10fachnormale Kaliumhydroxydlösung mit dem Zersetzungswert 1,32 Volt an. Wie gross würde sich der Wert für eine Normallösung ergeben? Die Anzahl der Kaliumionen ist auf ein Zehntel zurückgedrängt, ebenso die der Hydroxylionen. Für die Kaliumionen muss man $\frac{RT}{n_e\,\varepsilon_0} \cdot \lg 10 = 0{,}058$ Volt mehr elektromotorische Kraft aufwenden, das gleiche gilt für die Hydroxylionen. Wir sehen nun sofort, dass unsere beobachteten und berechneten Werte, zumal bei verdünnteren Lösungen, nicht übereinstimmen. Ein ziemlich starkes Ansteigen wurde zwar konstatiert, aber nach der Berechnung müsste dasselbe noch viel stärker sein.

Deswegen ist es zunächst, bis die Ursache dieser Abweichung aufgeklärt ist, nicht angängig auf Grund dieser Formel Berechnungen anzustellen und sollen daher noch einmal die Zersetzungspunkte für gesättigte Lösungen angeführt werden, wobei die Löslichkeit des Hydroxyds nach der Zusammenstellung von Kohlrausch*) angegeben ist.

KOH	= 1,00	normal	1,40 Volt
$NaOH$	= 1,00	„	1,315 „
$Mg(OH)_2$	= 0,0002	„	1,305 „
$Ca(OH)_2$	= 0,02	„	1,33 „
$Ba(OH)_2$	= 0,22	„	1,185 „
$Sr(OH)_2$	= 0,063	„	1,20 „

Die Zersetzungspunkte liegen für die obigen Lösungen alle noch über dem Zersetzungspunkt des Wassers; aber schon Strontiumhydroxyd und Baryumhydroxyd liegen demselben ziemlich nahe.

Wir sehen also, dass die Schwerlöslichkeit der Hydroxyde uns hindert, gewisse Metalle aus ihren Lösungen abzuscheiden. Wären alle Hydroxydverbindungen so leicht löslich wie Kalium- und Natriumhydroxyd, so würde man die positiven Ionen bei manchen schon bei Atmosphärendruck leichter aus der Lösung entfernen können als die immer vorhandenen Wasserstoffionen; erleichternd würde hierbei eine Drucksteigerung wirken, weil ja dadurch die Lösungstension des Wasserstoffs erhöht wird, während die des Metalls weiter nicht geändert wird.

Neben der Lösungstension eines Metalls ist also auch die Löslichkeit des Metall-

*) Kohlrausch, Sitzungsbericht der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften 1896.



hydroxyds in Rechnung zu ziehen, wenn man die Verhältnisse untersucht, bei welchen ein Metall aus seinen Salzlösungen abgeschieden wird.

Nunmehr können wir auch von einem neuen Gesichtspunkte aus die Frage diskutieren, ob das Wasser primär oder sekundär zersetzt wird. Betrachten wir die Kurve bei einer normalen Kaliumhydroxydlösung. Bei 1,08 Volt finden wir einen Sprung. Von hier an werden die Wasserstoffionen abgeschieden; die Kurve verläuft in diesem Teil ziemlich gleich geneigt gegen die Abscissenachse. Erst wenn der Sprung kommt, bei welchem die Kaliumionen beteiligt sind, tritt eine flotte Elektrolyse ein. Nunmehr haben wir nebeneinander zwei Vorgänge an der Kathode, einmal wird Wasserstoff primär abgeschieden, sodann aber, und das in der Hauptmenge, sekundär durch die Rückwirkung des unelektrischen Kaliums auf das Wasser. Der analoge Fall findet sich bei Schwefelsäure an der Anode; auch hier tritt erst lebhafte Gasentwicklung ein, wenn das $\overline{\overline{SO}}_4$ oder $H\overline{SO}_4$-Ion sich mit abscheidet.

Als Hauptresultat des vorliegenden dritten Teils können wir also jenes hinstellen, dass die Wasserzersetzung, wenn sie prinzipiell auch primär erfolgen kann, in Wirklichkeit wohl bei einigermassen beträchtlichen Strömen vorwiegend sekundär erfolgt.

Die Anregung zu den vorstehenden Untersuchungen erhielt ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Nernst, der dieser Arbeit das grösste Interesse entgegen brachte und mir während der Ausarbeitung stets mit Rat und That zur Seite stand. Ihm sei daher auch an dieser Stelle mein herzlichster Dank dafür ausgesprochen.

Amoeneburg b. Biebrich a. Rh.



STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DER NITROGRUPPE.

Von *Walther Löb.*

n einer Reihe von Abhandlungen [1]) teilte ich Versuche über elektrolytische Reduktionen von Nitrokörpern mit, aus denen hervorging, dass die erreichte Reduktionsphase neben anderen Umständen hauptsächlich von der Zusammensetzung des Nitrokörpers abhängt, welcher der kathodischen Wirkung des Stromes ausgesetzt wird. Als letzte Stufe der Reduktion einer Nitrogruppe tritt die Amidogruppe auf, die Verbindungsklasse, welche bei Reduktionen in mineralsauren Lösungen meistens erreicht wird. Anders verläuft der Vorgang in alkalischen Flüssigkeiten. Azo- und Azoxyverbindungen entstehen hier vorzugsweise. Eine Erklärung dieser Thatsachen gab ich bereits in einer vor einigen Jahren veröffentlichten Arbeit [2]) und sprach im Anschluss an dieselbe die als Konsequenz erscheinende Vermutung aus, dass jede Reduktionsphase vom Hydroxylaminderivat (in saurer Lösung) bis zur Amidoverbindung thatsächlich bei dem Vorgang vollständiger Reduktion vorhanden ist. Einige Reduktionen schienen besonders deutlich hierauf hinzuweisen.

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 1895/96, p. 529. 1896/97 p. 42, p. 471. Chem. Ber. XXIX, p. 1390, p. 1894.

[2]) Ztschr. f. Elektroch. 1895/96, p. 529.

Zunächst die bekannten Gattermann'schen Überführungen des Nitrobenzols in Amidophenol. Es musste hier eine Umlagerung des bei der Reduktion sich intermediär bildenden Phenylhydroxylamins stattfinden, welche, durch die konzentrierte Schwefelsäure veranlasst, eine weitere Reduktion unmöglich machte. Die Richtigkeit seiner Anschauung zu beweisen, gelang Gattermann [1]) durch die Isolierung der Benzylidenverbindung mittels Zusatzes von Benzaldehyd während des elektrolytischen Prozesses. Benzaldehyd reagiert mit Phenylhydroxylamin momentan und entzieht das letztere hierdurch der umlagernden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure.

Eine zweite analoge Reaktion ist die von mir [2]) beobachtete Überführung des Nitrobenzols in Chloranilin durch elektrolytische Reduktion in rauchender Salzsäure. Eine solche in stark mineralsaurer Lösung ausgeführte Reduktion führt bei rein chemischem, schnell verlaufendem Prozess stets zur Amidogruppe; es gelang mir nicht, den elektrolytischen Effekt durch chemische Vorgänge zu erreichen. Auch hier musste, bei der beliebig langsam ausführbaren

[1]) Chem. Ber. XXIX, p. 3040.

[2]) Chem. Ber. XXIX, p. 1894.

elektrischen Reduktion das Phenylhydroxylamin in der kurzen Zeit seiner Existenz mit der Salzsäure reagiert haben; ein Phenylchloramin musste entstanden sein, welches unter dem umlagernden Einfluss der rauchenden Salzsäure in das Chloranilin übergegangen war.

Diese Erscheinungen legten es nahe, allgemein die Mittel zu suchen, durch welche man einen beliebigen Reduktionsgrad festzuhalten im stande ist, ausgehend von der Voraussetzung, dass bei vollständiger Reduktion thatsächlich die einzelnen Reduktionsphasen für bestimmte Zeiten vorhanden sind. Nach zwei Richtungen hin musste der Plan ausgeführt werden; sowohl bei der gewöhnlich schneller verlaufenden rein chemischen Reduktion, als auch bei dem langsameren Prozesse der elektrolytischen.

Im Folgenden werde ich nur die auf den letzteren sich beziehenden Versuche ausführlicher beschreiben, eine eingehende Wiedergabe des gesamten Materials wird an anderer Stelle erscheinen.

Zwei Wege schienen für die elektrolytische Reduktion geboten: erstens die Variation der Spannung, zweitens der Zusatz von Substanzen, welche auf bestimmte Reduktionsphasen in der Art reagieren, dass die resultierenden Verbindungen dem weiteren Einfluss des Stromes entzogen werden.

Die Bedeutung der Spannung hat noch vor kurzem Nernst[1]) in anschaulicher Weise auseinandergesetzt:

„Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr, als homöopathischen Verdünnung auftreten, oder aber mit Drucken, die nach Millionen vou Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen." Aus diesen Worten geht die Bedeutung der Spannung für die Reaktion selbst klar hervor und ebenso die Wahrscheinlichkeit, durch Variation der Potentialdifferenz an den Elektroden eine beliebige Regulierung des Reduktionsverlaufes herbeiführen zu können.

Denn es ist wohl denkbar, dass die Anzahl der durch den Wasserstoff der Nitrogruppe entzogenen Sauerstoffatome von dem Drucke des reagierenden Wasserstoffs abhängt. Eine solche Erscheinung wäre wohl möglich und hat viele Analoga in den Substitutionserscheinungen. Jedoch will ich nicht unterlassen, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die Variation in der Spannung selbst bei den folgenden Reaktionen nicht das Wesentliche ist, sondern die Stromdichte.

Bleibt Elektrodenform und Widerstand des Elektrolyten unverändert, so ändert sich die Stromdichte proportional der Spannung, ebenso wie die Stromintensität. Die Spannung lässt sich aber leicht kontrollieren und ohne jede Rechnung direkt ablesen; sie dient deshalb als bequemes Strommaass und wird als Hauptfaktor angegeben. Es muss aber — ohne die grosse Bedeutung der Spannung an und für sich für die meisten elektrochemischen Reaktionen in Frage zu stellen — klargestellt bleiben, dass bei den im Folgenden beschriebenen Reaktionen weniger der Druck der ausgeschiedenen Ionen als vielmehr die Anzahl der in einem bestimmten Volumen an der Elektrode zur Reaktion kommenden Moleküle das massgebende zu sein scheint, wie noch später ausführlich begründet werden wird.

Ich erinnere hier nur an die bekannten Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthesen, welche, auch nachdem die nötige Zersetzungsspannung schon überschritten ist, nur bei grosser Stromdichte gelingen; es muss den sich entladenden Säurerestionen die Möglichkeit, so weit es geht, entzogen werden, mit dem Wasser die Säure zu regeneriren und dies kann — abgesehen von der Verwendung recht konzentrierter Lösungen — nur dadurch erreicht werden, dass die Säurerestionen, in grosser Anzahl auf ein kleines Volumen zusammendrängt, sich entladen; mit anderen Worten, dass die Menge der in der Zeiteinheit abgeschiedenen Ionen möglichst gross, der Raum möglichst klein ist. Dies alles erfüllt die grosse Stromdichte.

Bei dem zweiten Wege, dem Zusatze eines geeigneten Kondensationsmittels bieten sich verschiedene Möglichkeiten. Man kann entweder solche Substanzen aufsuchen, die speziell auf einen Reduktionszustand reagieren, und die Bedingungen so regeln, dass ohne Zusatzmittel eine vollständige Reduktion erreicht würde — denn dann hat man die Sicherheit, dass alle möglichen Reduktionsphasen je nach der Natur des Zusatzmittels festgehalten werden können — oder man wählt eine Substanz, die mit den verschiedenen Zwischenphasen reagiert und sucht durch Spannungsvariationen resp. Änderungen der Stromdichte das Eintreten

[1]) Chem. Ber. XXX, p. 1561.

der Kondensation auf einen ganz bestimmten Reduktionsgrad zu lenken.

Der letzte Weg erscheint als der weit einfachere, als Substanzen von der letzt charakterisierten Art bekannt und leicht zu beschaffen sind, die Verfolgung der ersten Möglichkeit hingegen grosse Schwierigkeiten bieten würde.

Eine Substanz mit den erforderlichen Eigenschaften ist der Formaldehyd. Derselbe reagiert mit Hydroxylaminderivaten, mit Hydrazo- und Amidokörpern verhältnismässig leicht. Auch sind ein Teil der bezüglichen Kondensationsprodukte schon bekannt und eine leichte Charakterisierung möglich. Aus diesem Grunde wurde der Formaldehyd gewählt und die Erscheinungen zuvörderst bei dem einfachsten Vertreter der aromatischen Nitroverbindungen, dem Nitrobenzol, verfolgt.

A. Elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Formaldehyd.

Theoretischer Teil.

Selbstverständlich muss die Zusammensetzung der Lösung, um deren Einfluss auszuschalten, bei allen folgenden Versuchen dieselben sein; als einzig variabler Faktor kommt die Spannung an den Elektroden in Frage; jedoch hat sich auch die Temperatur als wichtiges Moment für den Verlauf der Reaktion ergeben. Zunächst wurde die Flüssigkeit ohne Formaldehydzusatz bei verschiedenen Spannungen und Temperaturen der Reduktion unterworfen.

Die Zusammensetzung der Lösung war die folgende:

10 (g) Gewichtsteile Nitrobenzol,
35 (g) Gewichtsteile rauchender Salzsäure,
25 (ccm) Volumteile Wasser,
70 (ccm) Volumteile Alkohol.

Bei den späteren Versuchen wurden die 25 ccm Wasser durch 25 ccm einer 40 % Formaldehydlösung ersetzt.

Bevor ich auf die Versuche selbst eingehe, möge eine kurze Erläuterung der Versuchsanordnung eingeschaltet werden.

Die Reduktionsflüssigkeit wurde in einen porösen Thoncylinder gefüllt, der eine cylindrische Bleikathode aufnahm; die Anodenflüssigkeit, verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) befand sich in einem weiteren Gefäss; als Anode diente eine Platinscheibe. Der Stromkreis enthielt ein Ampèremeter; zwischen den Elektroden befand sich das Voltmeter. Die gegebenen Spannungswerte geben die direkt am letzteren abgelesenen Zahlen, schliessen also die Polarisation mit ein. Temperaturerhöhungen wurden dadurch erzielt, dass der ganze Elektrolysierapparat auf einem regulirbaren Dampfbad sich befand. Die Bleicylinder hatten einen Durchmesser an den Grundflächen von 5 cm bei einer Höhe von 18 cm; die Thoncylinder ein Volum von 250 ccm.

Die elektrolytische Reduktion der oben angegebenen Flüssigkeit ohne Formaldehydzusatz gab bei allen möglichen Spannungsvariationen (von 2,5 bis 6 Volt und Temperaturen (von 20°—80°) fast ausschliesslich Anilin, eine niedrigere Reduktionsphase wurde nicht beobachtet.

Die Lösung entsprach demnach der notwendigen Anforderung, ohne Zusatzmittel die letzte Stufe der Reduktion glatt zu liefern; alle andern möglichen aber nur intermediär als Übergangsphasen auftreten zu lassen.

Bei Gegenwart von Formaldehyd wurden nun zwei Verbindungen erhalten, die vollständig nach Belieben darzustellen man durch Variation der Spannung in der Hand hat. Das Ergebnis lässt sich kurz so zusammenfassen, dass bei niedriger Spannung ein Kondensationsprodukt des Anilins mit Formaldehyd, bei höherer Spannung ein Kondensationsprodukt des Phenylhydroxylamins glatt erhalten wird.

Schon der Umstand, dass bei niedrigerer Spannung die Reduktion weiter fortschreitet, als bei höherer, lässt vermuten, dass die Spannung selbst hier nicht maassgebend ist. Denn für den Fall, dass die Stufe der Reduktion vom Drucke der ausgeschiedenen Wasserstoffionen abhängt, müsste man genau das Gegenteil dessen erwarten, was das Experiment ergab: bei Anwendung höherer Spannung sollte die stärkere, bei Anwendung geringerer Spannung die schwächere Reduktionswirkung auftreten. Das Ergebnis erscheint jedoch durchaus verständlich, wenn man die Stromdichte an der Kathode zur Erklärung herbeizieht.

An der negetiven Elektrode befinden sich die sich entladenden Wasserstoffionen, Formaldehydmoleküle und Nitrobenzolmoleküle neben denen des Lösungsmittels. Der Wasserstoff möge bereits die erste Reduktionsphase, das Phenylhydroxylamin, herbeigeführt haben. Ist nun die Stromdichte, die Anzahl der in der Zeiteinheit reduzierenden Wasserstoffionen eine sehr grosse, so ist demnach die



Konzentration des Phenylhydroxylamins eine grosse, und die Formaldehydmoleküle, welche die Phenylhydroxylaminmoleküle in grösserer Anzahl vorfinden, treten mit diesen schneller in Reaktion, als die Reduktion weiter geht: denn die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ist sehr häufig eine Funktion der Konzentration der Reagentien. Es wird also bei dieser grösseren Dichte, entsprechend höherer Spannung, vorwiegend das Kondensationsprodukt des Phenylhydroxylamins entstehen.

Ist aber die Spannung, mithin die Stromdichte, eine geringere, so wird nach Erreichung des Phenylhydroxylaminzustandes bei der geringen Konzentration dieses Reduktionsproduktes eine langsamere Reaktion mit dem Formaldehyd eintreten, und diese Verzögerung ist eine solche, dass der neu entwickelte Wasserstoff Zeit findet, das Hydroxylamin vor Eintritt der Kondensation weiter zu reduzieren. Es tritt dann die Kondensation erst bei einem späteren Reduktionsgrad des Nitrobenzols ein.

Bei dem Experiment lassen sich die beiden Reaktionen vollkommen getrennt durchführen, und zwar so, dass jede für sich unter den geeigneten Bedingungen nahezu quantitativ verläuft.

Experimenteller Teil.

a) Reduktion bei höherer Spannung.

Unterwirft man eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 35 g rauchender Salzsäure, 25 ccm einer 40 proz. Formaldehydlösung und 70 ccm gewöhnlichen Alkohol in der bereits geschilderten Anordnung der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 5 Volt, wobei 2,0 Amp. die Zelle passieren (am besten bei einer Temperatur von 45°—60°),[1] so beginnt ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung alsbald die Abscheidung eines roten, flockigen Körpers, welche nach achtstündiger Einwirkung unter vollkommenem Verschwinden des Nitrobenzols beendet ist. Der abfiltrierte, mit Alkohol und Äther ausgewaschene Niederschlag stellt ein rotes, amorphes Pulver dar, das salzsaure Salz des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes und zwar einer polymeren Form.

Dieser Körper, von der Zusammensetzung:

$$\left[C_6 H_4 < \begin{matrix} NH \cdot OH \\ CH_2\, OH \end{matrix} - H_2 O\right] x$$

entsteht glatt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin in salzsaurer Lösung, wie von Kalle & Co.[1]) in Biebrich in einer Patent beschreibung angegeben. Nach der in der letzteren enthaltenen Vorschrift stellte ich die Verbindung dar und überzeugte mich von der Identität desselben mit dem elektrosynthetischen Produkte.

[1]) Die Temperaturerhöhung führt eine in diesem Falle erwünschte Reaktionsbeschleunigung herbei.

Die Eigenschaften des polymeren p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes (unzweifelhaft ein Gemisch mehrerer Polymere) sind nach der Patentschrift folgende:

Beim Behandeln mit Anilin und salzsaurem Anilin liefert er Paraleukanilin.

Suspendiert man den Körper in verdünnter Salzsäure und lässt Natriumnitrit einwirken, so erhält man (unter schwacher Trübung) eine Diazolösung, welche beim Umkochen p-Oxybenzaldehyd liefert.

Diesen Reaktionen füge ich noch eine Reihe anderer bei.

Das resultierende salzsaure Salz ist ziemlich löslich in warmer, konzentriertester Salzsäure. Lässt man diese, durch Glaswolle filtrierte Lösung unter heftigem Umschütteln in stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit fliessen, so resultiert die schwach gelb gefärbte, freie Base. Die letztere ist äusserst beständig und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Sie kann mit Natronlauge ohne Zersetzung gekocht werden, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Chloroform, leichter löslich mit gelber Farbe in Anilin und ebenso in konzentrierter Schwefelsäure.

Führt man den elektrolytischen Versuch in grösserem Massstabe aus, so entsteht, wenn man nicht die später zu erwähnenden Vorsichtsmaassregeln anwendet, ausschliesslich das salzsaure Salz des polymeren p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes; ebenso wenn man die 35 g rauchender Salzsäure in dem Lösungsgemisch durch 10 g konzentrierter Schwefelsäure ersetzt.

Um in den von mir vor längerer Zeit[2]) beschriebenen Reaktionselementen die Substanz darzustellen, verfährt man am zweckmässigsten in folgender Weise:

Die Reduktionsflüssigkeit unter Ersatz der Salzsäure durch 10 g konzentrierte Schwefelsäure (weil hierbei die Zimmertemperatur vollkommen ausreicht) wird in einen porösen Kohlencylinder gefüllt,[3])

[1]) Deutsches Reichs-Patent Nr. 87972.

[2]) Chem. Ber. XXIX, S. 1390.

[3]) Löb, Ztschr. f. Elektrochemie 1896/97, S. 185.

der Bleicylinder fest auf den Boden des letzteren eingesetzt und das ganze System in ein weiteres Gefäss mit 1,5 % Schwefelsäure getaucht, in welche der amalgamierte Zinkcylinder taucht.

Bei Kurzschluss zwischen Zink und Blei ist in 20—22 Stunden das Nitrobenzol vollständig in den p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol übergeführt.

b) Reduktion bei niederer Spannung.

Die Reduktionsflüssigkeit unter Verwendung von Salzsäure bleibt in der Zusammensetzung genau die gleiche, wie die bei den unter a) beschriebenen Versuchen. Die Anwendung konzentrierter Schwefelsäure ist jedoch für die Gewinnung des im Folgenden beschriebenen Kondensationsproduktes ausgeschlossen.

Wendet man wieder die gleiche Versuchsanordnung in kleinem Massstabe (10 g Nitrobenzol u. s. w.) an, bleibt aber zur Verzögerung der Reaktion bei einer Temperatur von 30° C., und lässt die Spannung auf höchstens 3,5 Volt (am besten 2,8—3,0 Volt) steigen, so färbt sich die Lösung blutrot, aber ohne dass ein Niederschlag zur Abscheidung gelangt. Die Stromdichte ist also, entsprechend den eingangs gegebenen Erläuterungen erheblich verringert. Die Spannung von 2,8 Volt genügt beiläufig, um einen Strom von 1 Amp. durch die Zelle zu senden. welcher die Reduktion in 10—12 Stunden zu Ende führt. Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung gilt als Zeichen des Reaktionsschlusses.

Die elektrolysierte Flüssigkeit wird wie folgt behandelt: Durch einen Dampfstrom wird zunächst der Alhohol entfernt, und unter Kühlung durch verdünnte Ammoniaklösung die Base in Form eines amorphen, hellgelben Niederschlages in Freiheit gesetzt. Nach dem Filtrieren wird sie auf Thontellern getrocknet (nicht bei 100°) und durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther gereinigt. Man erhält sie so als schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, welches bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen sich zersetzt. Die Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt worden und findet sich nicht unter den, in der Litteratur beschriebenen Einwirkungsprodukten des Formaldehydes auf Anilin. Jedoch gelang es mir, aus diesen beiden Komponenten unter ganz bestimmten Bedingungen (die Beschreibung derselben erfolgt an anderer Stelle) eine in ihren Eigenschaften mit dem elektrolytischen Produkt übereinstimmende Verbindung darzustellen.

Die gewonnene, aus Chloroform und Äther gereinigte Base ist im Gegensatz zu dem polymeren p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol, ein einheitlicher, reiner Körper, dessen Analysen, Verhalten, sowie die Bildungsweise aus Anilin und Formaldehyd ihn als Methylen-di-p-Anhydroamidobenzylalkohol erscheinen lassen von der Formel

$$\left(CH_2 < \begin{matrix} HN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \\ HN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \end{matrix} > O\right)x.$$

Analysen:

Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2O$

$C = 75\,\%$, $H = 6{,}67\,\%$, $N = 11{,}67\,\%$.

Gefunden:

$C = 74{,}92\,\%$, $74{,}56\,\%$, $H = 6{,}48\,\%$, $6{,}40\,\%$;
$N = 11{,}31\,\%$.

Fernerhin wurde das salzsaure Salz, welches durch direktes Eindampfen der Reduktionsflüssigkeit als klarer Syrup erhalten wird, aber durch Anreiben mit wenig Alkohol schnell in eine amorphe, feste Form übergeht, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt und analysiert.

Berechnet für:

$[C_{15}H_{16}N_2O]\,2\,HCl$
$Cl = 22{,}63\,\%$.

Gefunden:

$Cl = 22{,}71\,\%$.

Durch Lösen des salzsauren Salzes in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Platinchlorid erhält man das Platindoppelsalz als hellgelben, amorphen Niederschlag, der durch Waschen mit heissem Wasser, Alkohol und Äther gereinigt wurde.

Berechnet für:

$[C_{15}H_{16}N_2O]\,2\,HCl \cdot PtCl_4$
$Pt = 21{,}88\,\%$.

Gefunden:

$Pt = 21{,}4\,\%$.

Die Base besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist leicht löslich in verdünnten Säuren, Chloroform und Anilin; schwerer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkalien, Äther und Ligroin.

Die Auflösungen der Säuren sind bei geringer Konzentration gelb, bei stärkerer Konzentration rot. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Base ohne Färbung ziemlich schwer löslich.

Das salzsaure Salz ist gelblich rot gefärbt, amorph, in Wasser löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure und Anilin.

Natriumnitrit in saurer Lösung erzeugt sofort einen gelben Niederschlag einer Nitrosoverbindung.

Die ursprüngliche Base ist äusserst beständig und kann ohne Zersetzung mit konzentrirter Natron-

lauge gekocht werden. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd führt zu einer noch nicht näher untersuchten Säure.

Den Bildungsvorgang kann man sich leicht veranschaulichen. Der Formaldehyd wirkt hier, ebenso wie bei der unter a) beschriebenen Reaktion nicht nur auf die reduzierte Nitrogruppe, sondern gleichzeitig auf die Parastellung derselben.

$$2\,C_6H_5NH_2 + 3\,CH_2O$$
$$= CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2\,O^{1)} + 2\,H_2O$$

Während es leicht ist, bei den Versuchen in kleinerem Maassstabe die notwendigen Bedingungen zur Bildung dieser Base, nämlich Vermeidung von Temperaturerhöhung und geringe Stromdichte zu erreichen, wachsen natürlich die Schwierigkeiten bei der Übertragung in den grösseren Maassstab. Folgende Versuchsanordnung erwies sich schliesslich als genügend einfach und zweckentsprechend; sie gestattet bei ausreichender Ampèrezahl auch bei geringen Stromdichten zu arbeiten.

In einen viereckigen Thontrog von 30 cm Höhe und 50 cm Kantenlänge, welcher mit der verdünnten Schwefelsäure gefüllt ist, werden 9 Thoncylinder (zu 250 ccm) symmetrisch eingesetzt. In jeden derselben taucht einer der beschriebenen Bleicylinder; doch sind immer je drei unter einander durch eine metallische Querleiste verbunden.

Hierdurch wird eine genügende Vergrösserung der Kathodenoberfläche erreicht. Von jeder Seite geht gesondert ein Draht zu dem negativen Pole der Akkumulatorenbatterie, während zwei Platinbleche als Anode durch zwei Drähte mit dem positiven Pole in Verbindung stehen. Die Elektrodenspannung zwischen einer solchen Querleiste und einem Platinblech darf 5 Volt nicht übersteigen, was indess genügt, in jedem Thoncylinder 1—1,5 Amp. zu erzeugen. Enthält jeder Thoncylinder 25 g Nitrobenzol, so ist man im Stande, 225 g Nitrobenzol in 40 Stunden nahezu quantitativ in den Methylen-di-p-anhydroamidobenzylalkohol überzuführen. (Ausbeute 250 g des salzsauren Salzes.)

Will man den Versuch im kurzgeschlossenen Reaktionselement anstellen, so nimmt man genau denselben Apparat, wie bei dem unter a) beschriebenen Versuch und ersetzt in der Reduktionsflüssigkeit nur die konzentrierte Schwefelsäure wieder durch rauchende Salzsäure.

Die im Vorstehenden geschilderten Versuche zeigen also, dass es möglich ist, durch bestimmte Hilfsmittel, bei elektrolytischen Operationen durch schnell verlaufende Kondensationen unter Variation vornehmlich der Stromdichte die in der Lösung nur kurze Zeit intermediär vorhandenen Reduktionsphasen zu fixieren. Eine Reihe substituierter Nitrobenzole ist gleichfalls in dieser Hinsicht bereits untersucht worden.

Die Resultate sind äusserst abhängig von der Natur der Substituenten. Über diese Ergebnisse soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

c) Notiz über die chemische Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Formaldehyd.

Dieselben Gesichtspunkte, welche im Vorhergehenden bei dem elektrolytischen Prozesse zur Fixierung bestimmter Reduktionsphasen verwertet wurden, haben natürlich auch für die rein chemische Reduktion ihre Bedeutung. Ich will an dieser Stelle nur kurz bemerken, dass bei der grossen Konzentration und Schnelligkeit bei der rein chemischen Operation die Verhältnisse der Anwendung sehr grosser Stromdichten entsprechen.

Es war daher hauptsächlich bei stürmischer Reduktion die Bildung des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes zu erwarten. Derselbe bildet sich auch thatsächlich quantitativ unter Umständen, bei denen ohne Formaldehyd ausschliesslich Anilin entsteht. Auch der Methylen-di-p-anhydroamidobenzylalkohol lässt sich chemisch in analoger Weise darstellen. Diese Operation ist aber vorläufig noch mit Schwierigkeiten verbunden und bedarf genauerer Präzisierung der Versuchsbedingungen.

Folgendes sind die günstigsten Verhältnisse zur Darstellung des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes:

10 g Nitrobenzol, 10 g 40% Formaldehydlösung, 100 g Alkohol und 35 g rauchende Salzsäure werden allmählich mit 20 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur unter 50° bleiben muss. Das sich bereits im Laufe der Operation abscheidende rote Reaktionsprodukt wird abfiltriert und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

Die Ausbeute an p-Anhydrhydroxylaminbenzylalkohol beträgt 11 g, ist also nahezu quantitativ.

---

[1]) Diese Formel giebt eine genügende Erklärung des Reaktionsmechanismus; jedoch können die angegebenen Daten keineswegs beweiskräftig für die jedenfalls recht komplizierte Konstitution des Produktes sein.



B. Elektrolytische Reduktionen des p-Nitrotoluols bei Gegenwart von Formaldehyd.

Theoretischer Teil.

Die ungemeine Reaktionsfähigkeit des Formaldehydes, welche es ermöglicht, eine Reihe von Reduktionsphasen der Nitrogruppe in der kurzen Zeit ihrer Existenz im Laufe des Reduktionsprozesses festzuhalten, führt, wie ich im vorhergehenden Teile meiner Arbeit gezeigt habe, nicht zu einfachen Kondensationsprodukten, sondern zu solchen, in denen der Formaldehyd stets auf die Parastellung der Nitrogruppe mit eingewirkt hat. Es war daher zu erwarten, dass man zu einfacheren Erscheinungen gelangen würde, wenn man in der Parastellung bereits durch unempfindliche Gruppen substituierte Nitrobenzole in den Kreis der Untersuchung zog. Diesem Gedankengange folgend, wählte ich zur weiteren experimentellen Behandlung der Reduktionserscheinungen der Nitrogruppe das p-Nitrotoluol. Meine Erwartung einfacher Reduktionen wurde jedoch getäuscht. Die Resultate fielen weit komplizierter aus, als bei der Untersuchung des Nitrobenzols und bedurften ausgedehnter, rein chemischer Arbeiten zu ihrer Klärung.

Als orientierende Vorversuche wurden zunächst einige einfache elektrolytische Reduktionen des p-Nitrotoluols ausgeführt. Das Ergebnis war in alkalischer Lösung die quantitative Bildung des p-Azotoluols vom Schmelzpunkt 144°, bei Suspension in rauchender Salzsäure die vollkommene Überführung in p-Toluidin.

Dieses Resultat verdient insofern Interesse, als Nitrobenzol unter genau gleichen Bedingungen Chloranilin liefert und bei der Besetzung der Parastellung im p-Nitrotoluol immerhin die Bildung eines o-Chlorderivates nicht ausgeschlossen erschien.

In alkoholischer Lösung unter Zusatz von rauchender Salzsäure in den gleichen Verhältnissen und Strombedingungen, wie später bei Verwendung des Formaldehydes resultiert ebenfalls quantitativ p-Toluidin, so dass ebenso wie bei dem Nitrobenzol der Endpunkt der Reduktion erreicht ist.

Es war nun die Frage: welche Reduktionsphasen wird der Formaldehyd festhalten, natürlich unter zweckentsprechender Variation der Stromdichten, mithin der Spannungen? Analog den Erfahrungen bei dem Nitrobenzol musste an den Hydroxylamin- und Amidokörper gedacht werden. Die entsprechenden Kondensationsprodukte sollten sich nach den Gleichungen bilden:

1) $$2 \cdot CH_3 \cdot C_6H_4NHOH + CH_2O = [CH_3 \cdot C_6H_4N(OH)]_2 \cdot CH_2 + H_2O.$$

2) $$2\, CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + CH_2O = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2 \cdot CH_2 + H_2O.$$

Aber das Resultat des Versuches war ein anderes.

Unabhängig von den Stromverhältnissen entstehen bei der Reduktion des p-Nitroluols bei Gegenwart von Formaldehyd unter den, im experimentellen Teile beschriebenen Bedingungen zwei Körper, in nahezu gleicher Ausbeute:

p-Dimethyltoluidin und ein Kondensationsprodukt von p-Toluidin mit Formaldehyd.

Es war klar, dass die Anfangs rätselhaft erscheinende Bildung des Dimethyltoluidins erst einem sekundären Prozesse zuzuschreiben ist, und mithin ergab sich als nächstes Ziel, dasjenige Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer Reduktionsphase des p-Nitrotoluols zu suchen, welches bei weiterer energischer Reduktion p-Dimethyltoluidin liefert.

Ich begann mit der rein chemischen Aufgabe, die Einwirkung des Formaldehydes auf p-Toluidin zu studieren.

Wellington und Tollens[1]) haben diese Reaktion bereits vor längerer Zeit ausgeführt und hierbei zwei Verbindungen isoliert, das Anhydroformaldehydtoluidin vom Schmelzpunkt 125°—136° und dessen Polymeres vom Schmelzpunkt 205°.

Die Zusammensetzung dieser Substanzen

$$[CH_3 \cdot C_6H_4N = CH_2]x$$

lässt eine Bildung von Dimethyltoluidin durch einfache Reduktion ausgeschlossen erscheinen. Ich wiederholte deshalb die Versuche unter Modifikation der Versuchsbedingungen und dem günstigen Umstand, dass ich mit 40% Formaldehydlösung operieren konnte, während die genannten Forscher nur eine 1%ige zu ihrer Verfügung hatten.

In der That bilden sich nicht weniger als vier Körper bei dieser Reaktion:

1. Das Anhydroformaldehydtoluidin.
2. Dessen Polymeres.
3. Methylentoluidin.
3. Dimethylenditoluidin.

Auf die Einzelheiten dieser Reaktion soll in einer besonderen Abhandlung eingegangen werden.

Ebenso wenig, wie die beiden ersten, konnte das Methylentoluidin von der Zusammensetzung:

$$CH_2 \begin{cases} NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases}$$

[1]) Chem. Ber. XVIII, p. 3302.



als Zwischenglied zu der Dimethyltoluidinbildung auftreten.

Als den gesuchten Körper konnte ich aber die vierte Verbindung, das Dimethylenditoluidin ansprechen, indem mir sofort seine Identität mit dem zweiten, bei dem elektrolytischen Prozess erhaltenen Körper auffiel.

Das Dimethylenditoluidin

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf saure Lösungen des p-Toluidins fast quantitativ.

Grünhagen [1]) giebt an, durch Einwirkung von Methylenchlorid auf p-Toluidin das Dimethylenditoluidin erhalten zu haben, jedoch findet er den Schmelzpunkt bei 90° und hat jedenfalls ein unreines Produkt in Händen gehabt.

Aus verdünntem Alkohol lässt sich die Substanz durch vorsichtige Krystallisation in feinen Nadeln gewinnen, welche bei 119° zu schmelzen beginnen und bei 125° eine klare Flüssigkeit bilden. Beim Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid tritt beiläufig eine teilweise Polymerisation ein. Das polymere, schwach krystallinische Produkt ist bei 280° noch nicht geschmolzen.

Nachdem mithin erkannt war, dass das neben dem Dimethyltoluidin entstehende Produkt als Dimethylenditoluidin anszusprechen sei, trat als zweite Aufgabe die Notwendigkeit heran, das letztgenannte Produkt durch Reduktion in Dimethyltoluidin überzuführen.

Der Gang der Reaktion war klar:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 2\,H_2$$
$$= CH_3C_6H_4N \cdot (CH_3)_2 + H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

Es musste neben dem Dimethyltoluidin gewöhnliches p-Toluidin entstehen.

Aber es gelang weder durch elektrolytische, noch durch rein chemische Reduktion, den beabsichtigten Reaktionsverlauf herbeizuführen. Stets wurde das äusserst beständige Dimethylenditoluidin wieder gewonnen.

Vergegenwärtigt man sich nun die Verhältnisse, unter denen die Bildung des p-Dimethyltoluidins beobachtet worden war, so bemerkt man, dass hier während der ganzen Operation ein Überschuss von Formaldehyd vorhanden ist. Dies brachte mich auf den Gedanken, dass dem letzteren vielleicht eine katalytische Einwirkung zuzuschreiben ist, und ich versuchte nun sowohl die elektrolytische, wie auch die rein chemische Reduktion unter Zusatz von Formaldehyd.

Meine Erwartungen wurden bestätigt; es bildet sich bei dieser Reaktion Dimethyltoluidin und Dimethylenditoluidin, das immer wieder entstehende Produkt aus p-Toluidin und dem stets vorhandenen Formaldehyd.

Hiermit war auch der elektrische Prozess vollkommen aufgeklärt.

Der Formaldehyd greift erst in den letzten Reduktionsgrad, in das p-Toluidin ein und erzeugt das Dimethylenditoluidin. Dies wird aber bei Gegenwart des Formaldehydes sogleich weiter reduziert zu Dimethyltoluidin und Toluidin. Letzteres fällt von neuem der Einwirkung des Formaldehydes anheim und bei Erreichung eines gewissen Gleichgewichtszustandes, wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Konzentration des Formaldehydes, macht die Reaktion Halt. Das Ergebnis ist eine ungefähr gleich grosse Menge von p-Dimethyltoluindin und p-Dimethylenditoluidin.

Der Vorgang lässt sich in folgender Weise formulieren:

1) $$CH_3 \cdot C_6H_4NO_2 + 2\,H_2$$
$$= CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,H_2O,$$

2) $$2\,CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2\,CH_2O$$
$$= CH_3 \cdot C_6H_4N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} NC_6H_4 \cdot CH_3 + 2\,H_2O,$$

3) $$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 2\,H_2$$
$$= \underline{CH_3 \cdot C_6H_4N \cdot (CH_3)_2} + H_2NC_6H_4 \cdot CH_3,$$

4) $$2\,CH_3 \cdot C_6H_4NH_2 + 2\,CH_2O$$
$$= \underline{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3} + 2\,H_2O.$$

Experimenteller Teil.

Die elektrolytische Anordnung ist wieder bei allen Versuchen die bei der Nitrobenzol-Untersuchung angewandte. Die Elektrolysierflüssigkeit befand sich in einem porösen Thoncylinder; die Kathode war ein blanker Bleicylinder von 15 cm Höhe und 8 cm Durchmesser, die Anodenflüssigkeit, verdünnte Schwefelsäure, füllte ein weiteres Glasgefäss und nahm als Anode ein Platinblech auf. Die Stromquelle bildete eine Batterie von 4 Akkumulatoren mit einer Maximalspannung von rund 8 Volt.

[1]) Lieb. Ann. 256, p. 288.

a) Elektrolyse des p-Nitrotoluols in alkalischer Lösung.

10 g p-Nitrotoluol werden in 100 ccm Alkohol gelöst und 4 ccm Wasser mit einem Gehalt von 5 g Natriumhydroxyd hinzugefügt. Es resultiert eine klare, gelbe Lösung. Dieselbe wurde während 18 Stunden der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 1,3 Amp. bei 5—6 Volt Spannung ausgesetzt. Bald nach Beginn der Reduktion folgt die Abscheidung eines rotgelben Körpers, der nach Beendigung des Prozesses die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt.

Der aus Alkohol umkrystallisierte Niederschlag bildet gelbrote Krystalle vom Schmelzpunkt 144°, des bekannten p-Azotoluols.

Die Reaktion verläuft quantitativ.

b) Elektrolyse des p-Nitrotoluols in rauchender Salzsäure.

Suspendiert man 10 g fein zerriebenen p-Nitrotoluols in 100 ccm rauchender Salzsäure und elektrolysiert das Gemisch bei 5 Volt Spannung mit einem Strome von 1,7 Amp., so ist nach 24 stündiger Einwirkung des Stromes das Nitrotoluol verschwunden. Aus der klaren Lösung lässt sich das p-Toluidin quantitativ gewinnen.

c) Elektrolyse des p-Nitrotoluols in alkoholisch-salzsaurer Lösung.

Dieser Versuch ist in Bezug auf die Formaldehydkondensation von besonderer Bedeutung insofern, als etwaige Anomalien des reinen Reaktionsverlaufes unter den gewählten Versuchsbedingungen sich hier zeigen mussten. Es wurde deshalb die gleiche Komposition der Flüssigkeit gewählt, wie bei den späteren in Gegenwart von Formaldehyd angestellten Versuchen.

10 g p-Nitrotoluol wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, 35 ccm Wasser und 35 g rauchende Salzsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde während 18 Stunden der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 1,5 Amp, bei 4 Volt Spannung ausgesetzt. Es beginnt sogleich nach Stromschluss schwache Gasentwicklung, wobei zuweilen Krystallisation des p-Nitrotoluoles erfolgt. Nach der angegebenen Reaktionsdauer ist die Lösung aber wieder klar, nur schwach bräunlich gefärbt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Alkohol durch einen Dampfstrom entfernt und nach Übersättigung mit Natronlauge durch Destillation mit Wasserdampf das p-Toluidin in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.

d) Elektrolyse des p-Nitrotoluols in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd.

Wie aus dem theoretischen Teil ersichtlich, verwendet man bei dieser Reaktion zweckmässig einen Überschuss von Formaldehyd. Die günstigsten Verhältnisse zur Ausführung des Versuches sind die folgenden:

10 g p-Nitrotoluol werden in 80 ccm Alkohol gelöst und der Lösung eine Mischung von 35 ccm 40proz. Formaldehydlösung und 35 g rauchender Salzsäure hinzugesetzt. Die klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird sodann 24 Stunden durch einen Strom von 1,6 Amp. bei 4—4,5 Volt Spannung bei Zimmertemperatur reduziert. Hierbei färbt sich die Lösung, ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung zunächst tief braun. Gegen Ende der Reduktion schwindet die Farbe mehr und mehr, bis schliesslich die Flüssigkeit nahezu wasserhell geworden ist. Dieser Farbenumschlag ist in der Beziehung bedeutungsvoll, dass er den Übergang des Dimethylenditoluidins unter weiterer Reduktion zu Dimethyltoluidin zu begleiten scheint. Denn der erstgenannte Körper, auf chemischem Wege hergestellt, löst sich gleichfalls mit roter Farbe in alkoholischer Salzsäure, welche bei Zusatz von Zinkstaub jedoch verschwindet. Es ist jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein nicht isoliertes Zwischenprodukt in beiden Fällen die Färbung veranlasst.

Die klare, elektrolysierte Flüssigkeit wird nun stark mit Wasser verdünnt und durch einen Dampfstrom vom Alkohol und überschüssigen Formaldehyd befreit. Hiernach wird mit Alkali übersättigt und durch Destillation mit Wasserdampf das p-Dimethyltoluidin abgetrieben. In der alkalischen Flüssigkeit befindet sich das Dimethylenditoluidin in Form eines bald erstarrenden gelblichen Öles.

Das p-Dimethyltoluidin wird ausgeäthert, getrocknet und über freier Flamme destilliert. Es zeigt sofort den richtigen Siedepunkt 207°—209°.

Die Identität wurde durch eine Reihe von Analysen und Reaktionen festgestellt, Sowohl die freie Base, wie das aus Alkohol krystallisierende Platinsalz wurde analysiert. Es gelang nicht, die Salze mit Mineralsäuren in fester Form darzustellen; das



Oel lieferte mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung, und weder mit salpetriger Säure, noch mit Amylnitrit ein Nitrosamin.

Stets wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Ferner wurde nach der Vorschrift von Wurster und Roser[1]) das ferro- und ferricyan-wasserstoffsaure Dimethyltoluidin dargestellt, jenes wurde als weisses Pulver, dieses als gelbe Krystalle gewonnen, genau den Angaben der genannten Autoren entsprechend. Beim Kochen mit gewöhnlicher, konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) bis zum Aufhören der Entwicklung brauner Dämpfe, bildet sich das von Romburgh und Gattermann[2]) beschriebene, 3 — 5 Dinitrotolyl-4-Methylnitramin

$$CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N < \begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

vom Schmelzpunkt 138° — 139°.

Die Menge des unter den beschriebenen Bedingungen entstandenen Dimethyltoluidins beträgt an Rohprodukt 5,5 g, an durch Destillation gereinigtem Produkt 5 g.

Die alkalische, vom Dimethyltoluidin befreite Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Schicht filtriert und eingedunstet. Es hinterbleibt ein klarer, hellbrauner Syrup (ca. 5 g), welcher beim Anreiben mit wenig Alkohol allmählich fest wird. In ihm liegt das Dimethylenditoluidin von der Formel

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

vor, wie die Vergleichung mit dem auf chemischem Wege hergestellten Körper ergab. Einmal in festem Zustande, welcher nicht immer leicht zu erreichen ist, lässt es sich aus viel verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln krystallisiert erhalten, die bei 119° nach vorhergehendem Weichwerden zusammensintern und bei 125° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen sind.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt allmähliche Polymerisation ein; es resultiert ein weisser krystallinischer, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslicher Körper, welcher bei 280° noch nicht geschmolzen ist und der gleichfalls die Zusammensetzung des Dimethylenditoluidins besitzt.

Über die Eigenschaften werden noch nähere Angaben bei der Beschreibung der Reaktion von Formaldehyd auf p-Toluidin gegeben werden. Hier soll nur noch die ungemeine Beständigkeit der Verbindung betont werden, welche ohne jede Zersetzung stundenlang mit Natronlauge gekocht werden kann.

Ersetzt man bei der elektrolytischen Reduktion die Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure, so tritt dieselbe Reaktion ein.

10 g p-Nitrotoluol, 35 ccm 40 proz. Formaldehydlösung und 80 ccm Alkohol werden vorsichtig mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die klare Lösung mit einem Strome von 1,6 Amp. bei 4,5 Volt Spannung während 14 Stunden bei Zimmertemperatur reduziert. Die entstandenen Produkte sind die gleichen, wie bei Anwendung von Salzsäure; jedoch ist die Ausbeute an Dimethyltoluidin (3 g) geringer als bei Zusatz der letztgenannten Säure.

Verdünnte Salzsäure an Stelle der konzentrierten giebt gleichfalls keine Modifikation in den Versuchsresultaten.

[1]) Chem. Ber. XII, S. 1822.

[2]) Chem. Ber. XVIII, S. 1488.



FORTSCHRITTE DER ELEKTROCHEMIE IN GROSSBRITANNIEN.



Im II. Jahrgang dieser Zeitschrift (S. 419) erschien ein kurzer Bericht: „Zur Lage der elektrochemischen Alkali-Industrie in England“, in welchem die neuesten Handels-Gesellschaften dieser Industrie angeführt wurden. Seitdem wird in England die Anwendung der Elektrochemie in wissenschaftlichen und Handelskreisen sehr viel besprochen und man schenkt ihr eine immer grössere Bedeutung für die Zukunft. Dies geht aus den Ansprachen hervorragender Fachleute, sowie besonders daraus hervor, dass jetzt in den technischen Zeitschriften Aufsätze über Elektrochemie veröffentlicht und auch aus deutschen Fachblättern viele Schriften ins Englische übertragen werden. Seit Anfang 1897 hat man es der Freigiebigkeit des Herrn Dr. Ludwig Mond zu verdanken, dass in dem von ihm gestifteten „Davy-Faraday Research Laboratory“ jedem Fachmanne Gelegenheit geboten wird, Versuche und Forschungen auf dem Gebiete der Elektrochemie anzustellen.

Man hat schon lange zugegeben, dass in der angewandten Chemie Deutschland unter allen euro-

päischen Kulturstaaten die hervorragendste Stelle einnimmt. Ebenso wird heute anerkannt, dass in der Elektrochemie Deutschland ebenfalls die bedeutendsten wissenschaftlichen, sowie wirtschaftlichen Fortschritte gemacht hat. England sucht das nun nachzuholen; denn in dieser wie in vielen anderen Industrieen macht Deutschland heute den Engländern die grösste Konkurrenz. So giebt z. B. Herr Dr. Lunge an (Mineral Industry Annual, 1896), dass, während vor 1892 Deutschland grossentheils aus England Chlorkalk etc. bezog, es im Jahre 1896 schon 6000 Tonnen desselben mehr exportierte, als es aus England einfuhr.

Auf den englischen Hochschulen wird noch kaum Elektrochemie studiert, doch hat Herr Professor S. P. Thompson im vergangenen Winter im Technical College, Finsbury, eine Reihe Vorträge über die Theorie und Anwendung der Elektrochemie gehalten. Erst vor einigen Wochen nahm auch Herr J. Wilson Swan zum Thema seiner Ansprache als neu erwählter Vorsitzender der „Institution of Electrical Engineers" die Bedeutung der Chemie auf dem Gebiete der Elektrotechnik. Nachdem er eine geschichtliche Übersicht derselben von der Zeit Davys bis zur Gegenwart gegeben hatte, legte er den Mitgliedern einige Punkte vor, die ein gewisses Interesse boten.

1. In der Kupfer-Industrie wird jetzt $^1/_3$ des gesamten Erzeugnisses der Welt an Kupfer elektrolytisch gewonnen. Im Jahre 1896 betrug dieses gesamte Erzeugnis 137000 Tonnen, wovon 30 000 aus den Anaconda-Werken hervorgingen. Elektrolytisches Kupfer ist besonders wegen seiner hohen Leitfähigkeit für elektrotechnische Zwecke gesucht. Während das Kupfer des ersten atlantischen Kabels nur 40% Leitfähigkeit hatte, so beträgt die des elektrolytischen Kupfers 99% (Reinkupfer = 100). In England giebt es Chemiker, welche meinen, die ökonomische Kupfergewinnung unter Anwendung von Kupferstein („matte") als Anoden sei illusorisch. In Canada jedoch benutzt man Anoden aus gegossener „matte", welche 40% *Cu*, 40% *Ni*, 14% *S* und kleinere Mengen *Ag*, *Au* und *Pt* enthält, und gewinnt elektrolytisch Kupfer und Nickel.

2. Goldgewinnung. Mit dem weit verbreiteten Siemens & Halske'schen Cyankalium-Verfahren werden gegenwärtig im Transvaal jährlich 100 000 Tonnen „tailings" verarbeitet, die früher als unbrauchbar galten.

3. Zink. Seit einiger Zeit wird von der Firma Brunner, Mond & Co. Zink elektrolytisch hergestellt, nach dem Hoepfner'schen Verfahren mit Zinkchlorid als Elektrolyt. Zur Gewinnung des Zinks aus dem „Broken Hill"-Erz, einer gemischten Blende von Blei- und Zinksulphid, dienen zwei Verfahren: a) das von Ashcroft (The Sulphide Corporation) in Australien, welches in 4 Monaten 150 Tonnen gewann. Es soll dies Verfahren aber wirtschaftlich ungünstige Resultate bieten; b) das von Cowper-Coles, in dem Aluminiumkathoden verwendet werden, von denen das niedergeschlagene Zink „abgeschält" werden kann.

4. Natrium. Das rein chemische Verfahren zur Herstellung des Natriums hat dem elektrochemischen das Feld geräumt. Nach dem Castner'schen Verfahren werden jetzt in Deutschland und Amerika jährlich 260 Tonnen gewonnen.

Herr Swan führte auch noch Einzelheiten an aus der Alkali-, Aluminium-, Carbid-, Carborundum- und Ozon-Industrie, die jedoch den Lesern der Jahrbücher der Elektrochemie bekannt sind.

Schliesslich gab er folgende Tabelle der Kosten für mechanische Kraft in elektrochemischen Verfahren:

Produkte	Elektr. P.S.*) und Stunde per 1 Kilo	Kosten für Kraft zur Herstellung von 1 Kilo, die El. P. S. per Jahr**)	
		à 100 Mk.	à 200 Mk.
(1 Kilo)		(Pf.)	(Pf.)
Al	31,3	35,6	71,2
Ni	2,2	2,5	5,0
Na	7,4	8,5	17,0
NaHO + 5 Kilo Chlorkalk	6,0	6,8	13,6
$KClO_3$ . . .	11,2	12,8	25,6
Zn (red.) . . .	2,2	2,5	5,0
Cu (red.) . . .	1,1	1,3	2,6
Cu (raff.) . . .	0,6	0,7	1,4

Von den neueren elektrochemischen Handels-Unternehmen giebt es eigentlich noch keine hervorragenden. Ältere Geschäfte aber, wie die bekannte Aktien-Gesellschaft Brunner, Mond & Co. zu Northwich zeigen, was Tüchtigkeit und Unternehmungsgeist vermögen. Im allgemeinen sind englische Kapitalisten zu konservativ, um zu Versuchen und Forschungen auf dem Gebiete der Chemie die nötigen Mittel zu liefern, und so findet man in

*) 736 Watt; in England 746 Watt.

**) 365 · 24 Stunden.



nahezu all den heutigen Unternehmen die Namen deutscher, französischer und amerikanischer Erfinder.

Die Jahresberichte verschiedener Gesellschaften, die von Zeit zu Zeit veröffentlicht werden, sind auch unzuverlässig und werden in der technischen und finanziellen Presse oft stark kritisiert. Aus folgenden Angaben wird man erkennen, dass noch nicht viel Solides geleistet worden ist.

1. The Electro Chemical Co. (Ltd.). Trotz der Sorgfalt, welche der Vorsitzende seiner Zeit[1]) lobte, musste man den Betrieb mit Dampfturbinen einstellen, was grossen Verlust mit sich führte. Die neuen Dampfmaschinen arbeiten aber jetzt seit Monaten; doch das Verfahren von Richardson und Holland scheint in der Fabrik zu St. Helens nicht so günstig zu sein, als man hoffte. Der Vorsitzende, Colonel Holland, ist aber optimistisch und berichtete in der letzten Jahresversammlung der Aktionäre: „dass zu den 3500 P. S., die jetzt im Betrieb sind, weitere 1600 P. S. hinzugefügt werden. Was die Reinheit der Produkte betrifft, so liegen vorzügliche Resultate vor, nämlich: 70 %iges Ätznatron, 37,5—38 %iger Chlorkalk und 99,8 %iges Kaliumchlorat. Das Geschäft rentiert sich im allgemeinen."[2]) (!)

2. The British Aluminium Co. (Ltd.) hat ein Kapital von 6 000 000 Mk., besitzt Beauxitgruben bei Glenravel (Nord-Irland), eine Thonerdefabrik[3]) zu Larne (Irland), eine Fabrik für elektrische Kohlen in Greenock (bei Glasgow), die Aluminiumfabrik zu Foyers (im schottischen Hochgebirge) und das Walzwerk zu Milton (Staffordshire). Die reine Thonerde wird nach dem Patent des Herrn Dr. K. J. Bayer (Brünn) fabriziert und das Aluminium selbst nach dem Neuhausener Verfahren. In Foyers sind 5 Escherwyss-Turbinen mit Oerlikon-Dynamos von je 700 P. S. installiert, von denen z. B. eine als Reserve dient, 3 für Aluminium- und eine für Calciumcarbidproduktion verwendet werden. Es sollen dies Jahr noch 2 ebensolche Turbinen und Dynamos hinzukommen, so dass eventuell 5000 P. S. benutzt werden können. Die Brit. Al. Co. hat vor kurzem ihren Patentstreit mit der amerikanischen Pittsburg Reduction Co. geschlichtet und glaubt nun das Monopol für elektrolytische Produktion in Grossbritannien und den englischen Kolonieen errungen zu haben.

Der Sitzungsbericht für das Jahr 1896 zeigt einen Gewinn von 114 000 Mk., der aber zur Zahlung der 7 %igen Obligationen für das Jahr 1895 verwendet werden musste. Der Preis von Rein-Aluminium ist 148 £ per Tonne (ca. 2,90 Mk. per Kilo), und es gehen zur Zeit wöchentlich 7000 bis 8000 Kilo aus der Fabrik Foyers hervor. Ein technisches Blatt „Aluminium and Electrolysis" wird im Interesse obiger Gesellschaft monatlich veröffentlicht und sucht das „Metall der Zukunft" mehr in den Handel und Verkehr zu bringen.

3. The Castner-Kellner Alkali Co. (Ltd.). Aus dem Kapital von 6 000 000 Mk. wurden, dem Interims-Bericht[1]) gemäss, 2 500 000 Mk. zum Ankauf der Patente verwendet. Im März 1897 wurden in Widnes (Weston Point) 1000 P. S. in Betrieb gesetzt; Anfang dieses Jahres kommen weitere 1000 P. S. hinzu. Mit 2000 P. S. behauptet man jährlich 3150 Tonnen 70 %iges Ätznatron und 6800 Tonnen Chlorkalk herstellen zu können. Zu jetzigen Preisen würde das eine Dividende von 5 % gewähren.

4. The Acetylene Illuminating Co. (Ltd.). Diese Gesellschaft mietet von der Brit. Al. Co. in Foyers Wasserkraft und produziert Calciumcarbid nach Willsons Patenten. Soeben erscheint auch hier ein Blatt „Acetylene Gas Lighting and Calcium Carbide Review", um dem Verkauf und der Anwendung des Carbids Vorschub zu thun. Der jetzige Verkaufspreis ist 20 £ per Tonne (ca. 0,39 Mk. per Kilo).

5. The Electric Copper Co. (Ltd.) wurde im Herbst 1896 mit einem Kapital von 10000000 Mk. gegründet zur Ausbeutung der Dumoulin'schen Patente in England, Deutschland, Frankreich, Amerika etc. In Widnes (bei Liverpool) ist eine Fabrik errichtet worden, die im Herbst 1897 in Betrieb kam. Bei der letzten Sitzung wurde berichtet, dass bereits Kupferbleche von vorzüglicher Qualität aus der Fabrik hervorgehen. Von der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens konnte aber noch nichts bekannt gemacht werden. Man hofft, den Aktionären bald Näheres mitteilen zu können.[2]) In Frankreich und Deutschland sollen auch Fabriken gebaut werden. Es wird dieser Gesellschaft wohl

[1]) Vergl. Ztschr. f. Elektrochemie, II. Jahrg. S. 419 und III. Jahrg. S. 93.

[2]) Vergl. „Electrician" Nr. 1016, 1019.

[3]) Vergl. Ztschr. f. Elektrochemie III. Jahrg. S. 155.

[1]) Vergl. „Electrician" Nr. 1016.

[2]) Vergl. „Electrician" Nr. 1024.

schwer werden, den älteren bekannten Geschäften: Vivian (Swansea), Broughton Copper Co. (Manchester) und T. Bolton & Sons Konkurrenz zu machen. Letztere Firma allein besitzt die elektrolytischen Kupferwerke zu Widnes und Froghall, und weitere Fabriken zu Birmingham, Oakamoor und St. Helens.

6. The Commercial Development Corporation (Ltd.), welche, mit einem Kapital von 4 000 000 Mk., Rhodins Elektrolysierapparat ankaufen und Ätznatron und Chlorkalk in grossem Massstabe herstellen will, hat, seit sie im November 1897 erschien, noch nichts geleistet. Die Castner-Kellner Alkali Co. liess am selben Tage, als der Prospekt der Rhodin-Gesellschaft veröffentlicht wurde, eine Schrift an die Tagespresse ergehen, um der Welt zu zeigen, dass Rhodins Apparat in das Castner-Kellner Patent eingreife. Die Commercial Dev. Corp. beklagte sich bei Gericht über obige Schrift; man hielt es aber mit der Castner-Kellner Co., und so hört man einstweilen nichts weiter von dem Rhodin-Apparat.

7. The Electric Reduction Co. wurde am 5. Novbr. 1897 mit einem Kapital von 800 000 Mk. gegründet, um „gewisse Prozesse für die elektrolytische Reduktion von Erzen zu entwickeln." Der Vorstand besteht aus den Herren A. W. Berry, A. Larsen, E. Pears, W. Williams und W. Gibbs. Weitere Einzelheiten fehlen.

Von anderen Unternehmen, die aber wenig veröffentlicht haben, mag noch angeführt werden die Phosphorfabrik von Readman-Parker zu Wednesfield und die neue Anlage zur Cyanidfabrikation zu Leven (Schottland). Man liest auch in der technischen Presse, dass das Alkaliverfahren nach Hargreaves & Bird, welches in Middlewich bearbeitet wird, von einer Aktiengesellschaft erworben werden soll. Schliesslich giebt es die Cox Thermo-Electric Co. (Ltd.), eine Gesellschaft zur Herstellung von thermo-elektrischen Elementen, die eine kleine Fabrik zu St. Albans (bei London) besitzt. Das Element wird mit Gas geheizt und giebt 3 bis 5 Volt und 6 bis 8 Ampères und kostet das Stück etwa 18 Mk.

Nebenstehende Karte eines Teiles Grossbritanniens zeigt die Lage der im Vorangehenden erwähnten Werke der elektrochemischen Industrie.

Wasserkraft wird einstweilen nur in Foyers verwendet; doch giebt es an der Westküste Schottlands, sowie auch in Wales und anderswo noch unbenutzte kleinere Gefälle, die wegen der gleichmässigen Temperatur und des vielen Regens in jenen Gebirgsgegenden Sommer und Winter ziemlich gleichmässige Wassermengen bieten. Die Aluminiumgesellschaft hat ihre etwas weit voneinander gelegenen Werke in den drei Teilen des Königreichs, besitzt aber ihren eigenen Dampfer, der die verschiedenen Produkte von einer Fabrik zur andern befördert und nebenbei auch zwischen den bedeutenden Häfen der Westküste andere Produkte, wie Kohlen, Salz und andere Mineralien oder Getreide als Fracht mitnimmt. Die Hauptsitze der Industrie liegen natürlich in den Kohlenrevieren, die Alkaliwerke besonders in der salzreichen Grafschaft Cheshire. Was die Kraftanlagen betrifft, so haben die älteren Geschäfte häufig noch altmodische Dampfmaschinen; die neueren Industrieen besitzen aber die allerbesten Dampfmotoren und einzelne auch Gasmotoren. Brunner, Mond & Co. haben seit einigen Jahren in Northwich eine vorzügliche Gasgenerator- und Gasmotorenanlage, in welcher mit billigem Kohlengrus Gas erzeugt und zu gleicher Zeit das dabei entstehende Ammoniak als Ammoniumsulphat gewonnen wird und als wertvolles Nebenprodukt in den Handel kommt. Man hat berechnet[1]), dass mit Kohlen zu etwa 0,60 Mk. per 100 Kilo in grossen Kraftanlagen (etwa 10 000 ind. P. S.) die elektr. P. S. und Stunde nicht mehr als 1,13 Pf. kosten wird. In den Kohlenrevieren kostet oft der Kohlengrus, den man im Mond-Generator benutzen kann, an Ort und Stelle 20—30 Pf. per 100 Kilo; so wird man wohl bald daran gehen, an diesen Orten Kraftzentralen für elektrische Transmission zu errichten, wie man es in Deutschland in den Braunkohlendistrikten vor hat. Soeben sucht ein Syndikat die Erlaubnis des Parlaments, um in den „Midland Coalfields" eine Krafttransmissionsanlage zu bauen, welche benachbarte Städte mit elektrischer Energie versorgen wird. Hier sollen zwar Dampfmaschinen zum Betrieb der Hochspannungsdynamos angewandt werden; sobald aber grössere ökonomisch arbeitende Gasmotoren gebaut werden, als man bisher benutzt, wird wohl der Gasmotorenbetrieb bedeutend mehr in Anwendung kommen.

Um nun die Hauptpunkte zusammenzufassen, so erkennt man in England, dass in der Kupfer-

[1]) Vergl. The Mond Gas-Produces Plant. Proc. Inst. C. E. Vol. CXXIX.



industrie das elektrolytische Verfahren wirtschaftlich wie finanziell feststeht. Ebenso wird die elektrolytische Zinkgewinnung in England bald festen Fuss gefasst haben. Aluminium kann billig und in genügender Quantität produziert werden, doch fehlt hier der Markt für den Verkauf des Metalls — seine Anwendung in der Technik ist noch gering im Vergleich mit der der anderen europäischen Staaten. Ebenso verhält es sich mit Natrium. In der Alkali-Industrie muss noch tüchtig gearbeitet werden, und scheint von den verschiedenen Verfahren das von Castner-Kellner die besten Aussichten zu haben.

Überall aber fehlt der Unternehmungsgeist, der vor einem halben Jahrhundert England industriell gross machte. Auch fehlt es an tüchtigen, gebildeten Technikern.

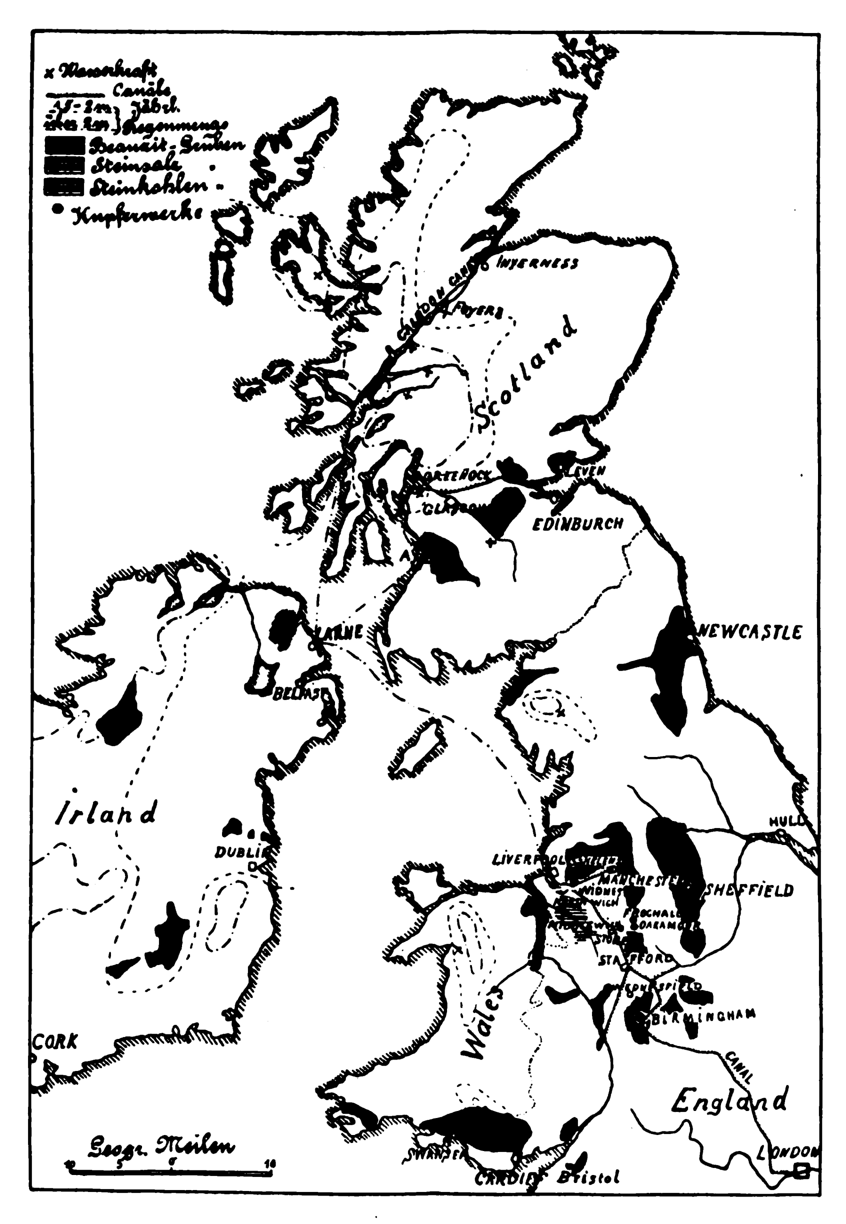


Fig. 236.

London, 18. Februar 1898.

Charles Weiss.





AUS DEN BISHER EINGELAUFENEN VORLESUNGSVERZEICHNISSEN DER HOCHSCHULEN MIT DEUTSCHER UNTERRICHTSSPRACHE.

Aachen (Technische Hochschule). Studienplan für Elektrochemiker. **I. Studienjahr.** Intze: Baukonstruktion. Hermann: Technologie I. Bredt: Organische Experimentalchemie. Classen: Chemie der Metalle. Jürgens: Höhere Mathematik I. Ritter: Mechanik I. Wüllner: Experimentalphysik II. — **II. Studienjahr.** Grotrian: Elektrotechnik I. Classen: Anorganisches Praktikum. Dürre: Allgemeine Hüttenkunde. Wüllner: Ausgewählte Kapitel der mathem. Physik. Übungen im physikalischen Laboratorium. Wien: Theorie der Elektrochemie. — **III. Studienjahr.** Grotrian: Elektrotechnik II. Elektrotechnisches Praktikum. Vater: Baumaschinen. Classen: Anorg. und elektrochem. Praktikum. Elektrolyse. Borchers: Metallhüttenkunde, Lötrohrprobierkunst. — **IV. Studienjahr.** Classen: Anorgan. und elektrochem. Praktikum, Galvanoplastik und Darstellung von Chemikalien mittels Elektrolyse. Dürre: Anleitung zu metallurgischen Versuchen. Stahlschmidt: Chemische Fabrikanlagen. Borchers: Entwerfen metallurgischer und elektrometallurgischer Anlagen. Metallurgisches und elektrometallurgisches Praktikum.

Studienplan für Hütteningenieure. **I. Studienjahr.** Intze: Baukonstruktionen. Hermann: Technologie I. Bredt: Organische Experimentalchemie. Classen: Chemie der Metalle. Jürgens: Höhere Mathematik I. Kötter: Elemente der darstellenden Geometrie. Ritter: Mechanik I. Wüllner: Experimentalphysik II. — **II. Studienjahr.** Köchy: Maschinenelemente. Lüders: Maschinenkunde I. Arzruni: Petrographie. Übungen im Bestimmen der Mineralien. Dürre: Allgemeine Hüttenkunde. Stahlschmidt: Technische Chemie. van der Borght: Nationalökonomie I u. II. — **III. Studienjahr.** Lüders: Maschinenkunde II. Lynen: Maschinenbau. Dürre: Vollendungsarbeiten des Eisens. Entwerfen von Hüttenanlagen. Hüttenmännische Probierkunst. Borchers: Metallhüttenkunde, Lötrohrprobierkunst. — **IV. Studienjahr.** Wien: Theorie der Elektrochemie. Borchers: Entwerfen metallurgischer und elektrometallurgischer Anlagen. Metallurgisches und elektrometallurgisches Praktikum.

Basel (Universität). Hagenbach-Bischhoff: Experimentalphysik, physikalische Aufgaben. Übungen im physikalischen Laboratorium. Piccard: Anorgan. Experimentalchemie. Organ. und anorgan. Vollpraktikum. Analytische Übungen. von der Mühll: Einleitung in die mathematische Physik. Ausgewählte Kapitel der mathem. Physik. Mathematisch-physikalische Übungen. Nietzki: Organisches Vollpraktikum. Chemisches Kränzchen. Riggenbach: Erdmagnetismus und Luftelektricität. Kahlbaum: Physikalisch-chemisches Praktikum. Kreis: Technisch-analytisches Praktikum. Rupe: Natürliche Farbstoffe. Veillon: Magnetische und elektrische Messungen. Fichter: Repetitorium der organischen Chemie. Organisches Kolloquium.

Berlin (Technische Hochschule). Brand: Entwerfen von Hütten- und Aufbereitungsanlagen. Aufbereitungskunde. Jurisch: Entwerfen von chemischen Anlagen. Ammoniaksoda-Fabrikation. von Knorre: Qualitative Analyse. Elektrochemisches Praktikum. Angewandte Elektrochemie. Liebermann: Organisches Praktikum. Rüdorff: Spezielle anorgan. Chemie. Anorgan. Praktikum. Traube: Physikalisch-chemische Übungen. Stereochemie. Vogel: Photographie. Photographische Übungen. Spektralanalyse. Übungen. Beleuchtungswesen und Farbenlehre. Wedding: Einleitung in die Eisenküttenkunde II. Eisenhüttenkunde II. Weeren: Spezielle Hüttenkunde I. Arbeiten im metallurgischen Laboratorium. Allgemeine Probierkunde. Witt: Chemische Technologie I. Glas, Keramik, Apparatenkunde. Praktische Arbeiten im technologischen Laboratorium. Hecht: Untersuchungs- und Prüfungsmethoden im Anschluss an ausgewählte Kapitel der Thonwarenfabrikation. Kühling: Massanalyse. Schoch: Praktische Übungen in Beurteilung der Baumaterialien. Täuber: Praktische Färbübungen. Wolffenstein: Praxis des Alkaloidchemikers. Tagesfragen der organischen Chemie.

Berlin (Universität). Glan: Elemente der theoretischen Physik. Praktische Übungen mit physikalischen Apparaten. Fock: Einleitung in die Chemie und Physik. Weinstein: Grundlage der physikalischen und chemischen Wissenschaften. Krigar-Menzel: Graphische Darstellungen physikalischer Erscheinungen. Warburg: Experimentalphysik, II. Teil. Mathematische Ergänzungen zur Experimentalphysik. du Bois: Elektromagnetismus. Arons: Elektrische Wechselströme. Blasius: Praktische Übungen und Arbeiten im Laboratorium. Übungen im Anschluss an das physikalische Praktikum. Reissert: Einführung in die allgemeine Chemie. Die wichtigsten Kapitel der organischen Chemie. Will: Geschichte der Chemie. Marckwald: Stereochemie. Landolt: Anorganische Experimentalchemie. Praktische Übungen. Physikal-chemische Arbeiten. Pinner: Anorganische Experimentalchemie. Organische Chemie. Rosenheim: Die Konstitution anorganischer Körper und ihre physikalischen Bestimmungsmethoden. Quantitative Analyse. Anorganisch-chemisches Praktikum. Schneider: Über Wismut. Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte. Gabriel: Qualitative chemische Analyse. Synthetische Methoden der organischen Chemie. Kolloquium über organische Chemie. Biedermann: Technische Chemie. Wohl: Chemie der Kohlehydrate. Traube: Über Alkaloide. Wichelhaus: Ausgewählte Kapitel der chemischen Technologie. Übungen. Jacobson: Besprechung chemischer Tagesfragen. van 't Hoff: Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie. Liebermann: Leitung experimenteller organisch-chemischer Arbeiten.

Bern (Universität). Forster: Experimentalphysik. Repetitorium der Physik. Wärmelehre. Physikalisches Praktikum. Übungen im physikalischen Rechnen. Mathematische Physik. Kostanecki: Organische Chemie. Repetitorium der organischen Chemie. Chemisches Praktikum. Friedheim: Spezielle anorganische Chemie. Chemische Technologie der Metalle. Ausgewählte Kapitel aus der physikalischen Chemie. Anorganisches Praktikum. Tambor: Repetitorium der organischen Chemie.

Braunschweig (Technische Hochschule). **I. Studienjahr.** Weber: Experimentalphysik. Kloos: Mineralogie II. Brunner: Maschinenzeichnen. Müller: Analytische Chemie. Analytisch-chemisches Praktikum. Troeger: Analytische Chemie. Biehringer: Stöchiometrische Rechnungen. Lüderssen: Volkswirtschaftslehre. Otto: Organische Experimentalchemie. Blasius: Mikroskopische Übungen. — **II. Studienjahr.** Weber: Physikalisches Praktikum. Kloos: Geologie II. Mineralogisch-petrographische Übungen. Körner: Grundzüge der Baukonstruktionslehre. Lüdicke: Allgemeine mechanische Technologie. Meyer: Technische Chemie. Biehringer: Chemisch-technische Rechnungen. — **III. Studienjahr.** Körner: Entwerfen von Fabrikgebäuden. Blasius: Mikroskopische Übungen II.

Clausthal (Bergakademie). Köhler: Aufbereitungskunde. Hampe: Theoretische Chemie. Massanalyse. Qualitative chemische Analyse. Hoppe: Maschinenbau und Maschinenlehre. Höhere Mechanik. Biewend: Lötrohrprobieren. Eisenhüttenkunde II. Schnabel: Spezielle Hüttenkunde. Encyklopädie der Hüttenkunde. Klockmann: Spezielle Geologie. Petrographisches Praktikum. Versteinerungskunde. Gerland: Physik. Physikalisches Praktikum. Mechanische Wärmetheorie. Elektrotechnik. Meineke: Maschinenzeichnen. Entwerfen von Berg- und Hüttengebäuden.

Darmstadt (Technische Hochschule). **I. Studienjahr.** Gundelfinger: Höhere Mathematik I. Kolb: Analytische Chemie I. Zeissig: Experimentalphysik. Krauss: Maschinenzeichnen. Henneberg: Technische Mechanik. Staedel: Elemente der organischen und Agrikulturchemie.



Chemisches Praktikum. — **II. Studienjahr.** Krauss: Mechanische Technologie I. Kittler: Elemente der Elektrotechnik. Dieffenbach: Chemisches und elektrochemisches Praktikum. Schering: Physikalisches Praktikum. Lepsius: Geologie und Gesteinslehre. Mineralogisches und geologisches Praktikum. Finger: Organische Chemie II. — **III. Studienjahr.** Dieffenbach: Chemische Technologie. Metallurgie. Elektrochemie. Chemisches u. elektrochemisches Praktikum. Wirtz: Elektrotechnische Messkunde. Kittler: Elektrotechnisches Praktikum. Berndt: Beschreibende Maschinenlehre. Finger: Teerfarbstoffe II. — **IV. Studienjahr.** Dieffenbach: Chemisches u. elektrochemisches Praktikum. Linke: Maschinenelemente. Konstruktionsübungen.

Erlangen (Universität). Fischer: Organische Experimentalchemie. Vollpraktikum. Wiedemann: Experimentalphysik. Repetitorium und Praktikum. Physikal-chemisches Praktikum. Übungen für Fortgeschrittenere. Busch: Qualitative und quantitative chemische Analyse. Chemische Technologie. Simon: Ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 4. Januar 1898:

Vidal, Cyanide. Nr. 596641.

Hartenstein, Nutzbarmachung von Abfallprodukten aus Gebläseöfen. Nr. 596704, 596705 und 596749.

Oppermann, Gold. Nr. 596535.

Rowand, magnetischer Scheider. Nr. 596719 und 596720.

Custer, Ofen. Nr. 596696.

Irving, Ozon. Nr. 596936.

Garretson, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 596747.

Rufz de Lavison, Element. Nr. 596791.

Am 11. Januar 1898:

Hewes, Calciumcarbid. Nr. 596999.

Carpenter, Scheidung u. Reinigung von Metallen. Nr. 597139.

Heiligendörfer, Chloration von Silbererzen. Nr. 597238.

Garretson, Steinschmelzen. Nr. 596991.

Am 18. Januar 1898:

Willson, Ofen. Nr. 597476.

Am 25. Januar 1898:

Griscom, Akkumulatorenelektroden. Nr. 597846.

Bradley, Ofen. Nr. 597945.

Horry, Ofen. Nr. 597880.

Keith, Gold und Silber. Nr. 597820.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 3. Februar 1898:

Coehn, elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern. C. 6031 vom 12. 3. 96. — Kl. 12.

Kossuth, Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen mittels Elektrolyse. K. 15247 vom 22. 5. 97. — Kl. 12.

Edner und Paulsen, Element. E. 5445 vom 10. 7. 97. — Kl. 21.

Meyer, Hitzdrahtmessgerät. M. 14560 vom 13. 10. 97. — Kl. 21.

Am 10. Februar 1898:

Schindler-Jenny, elektrischer Heizkörper. Sch. 12792 vom 22. 7. 97. — Kl. 36.

Armstrong, Behandlung von zusammengesetzten Erzen, Steinen und anderen Metallsulfiden. A. 5023 vom 14. 12. 96. — Kl. 40.

The Mudros Syndicate Limited, Vorrichtung zur Amalgamation von Edelmetallen. M. 14215 vom 26. 6. 97. — Kl. 40.

Am 17. Februar 1898:

Bromilow, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. B. 21349 vom 6. 9. 97. — Kl. 1.

Am 21. Februar 1898:

Eidner, Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff. E. 5270 vom 24. 2. 97. — Kl. 12.

Ribbe, Elektrodenplatte für Akkumulatoren. R. 11625 vom 13. 11. 97. — Kl. 21.

Am 28. Februar 1898:

Fraley, elektrische Heizvorrichtung. F. 10014 vom 28. 6. 97. — Kl. 36.

Patenterteilungen.

Erteilt am 7. Februar 1898:

Krayn u. König, Element. Nr. 96765 vom 13. 4. 97. — Kl. 21.

Moffatt, Element. Nr. 96766 vom 28. 4. 97. — Kl. 21.

Hohner u. Strom, elektrischer Lötapparat. Nr. 96705 vom 23. 4. 97. — Kl. 36.

Am 21. Februar 1898:

Companie Générale d'Alumine, Exploitation des Brevets F. Raynand, Société Anonyme, Verfahren zur Darstellung von Chlorkali-Chloraluminium-Doppelsalzen. Nr. 97010 vom 21. 11. 96. — Kl. 12.

Heil, Herstellung von Bleigittern für Sammlerplatten. Nr. 97104 vom 29. 10. 95. — Kl. 21.

Sanderson, Herstellung von Bleiweiss. Nr. 97107 vom 30. 4. 97. — Kl. 22.

Grosse-Bohle, Fällung von Kobalt und Nickel durch Zink. Nr. 97114 vom 20. 8. 97. — Kl. 40.

Darling u. Harrison, Diaphragma für elektrolytische Apparate. Nr. 97166 vom 29. 9. 97. — Kl. 40.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 5. Februar 1898:

Engl, Isolierrahmen für Elektroden. Nr. 2291 von 1897.

Dumoulin, Apparat zur Kupferfällung. Nr. 2711 u. 2712 von 1897.

Bosca, Behandlung von Calciumcarbid. Nr. 4675 von 1897.

Fitz-Gerald, Akkumulatoren. Nr. 5805 von 1897.

Ribbe, Akkumulatorelektroden. Nr. 26656 von 1997.

Am 12. Februar 1898:

Bonson, Akkumulatorelektrode. Nr. 2418 von 1897.

Bresson und Pacotte, Ofen. Nr. 2790 von 1897.

Shaw, Trockenelement. Nr. 6674 von 1897.

La Société des Cuivres de France, Kupfer. Nr. 7021 von 1897.



Atkinson und Walker, Kohleelektroden für Elemente. Nr. 12028 von 1897.

Rudolphs und Landin, Metalle aus Erzen. Nr. 28896 von 1897.

Francke, Akkumulatorelektroden. Nr. 29273 von 1897.

Am 19. Februar 1898:

Wolff, Aluminium-, Magnesium- u. Zinkamalgame. Nr. 2350 von 1897.

Fabro, Elemente. Nr. 2478 von 1897.

Zingsem und Hartley, Metallfällapparat. Nr. 3526 von 1897.

Sanderson, Bleiweiss. Nr. 6324 von 1897.

Böhm, Ozon. 7177 von 1897.

Nodon, Bretonneau und Shee, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Verseifung. Nr. 27129 von 1897.

Engl, Akkumulatorelektroden. Nr. 29507 von 1897.

Porter, Erhitzer. Nr. 29835 von 1897.

Am 26. Februar 1898:

Ashcroft, Verarbeitung zinkführender Erze durch vereinigte Elektrolyse und Laugerei. Nr. 7532 von 1897.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Hauptversammlung 1898 betreffend.

Es sind noch folgende Vorträge angemeldet:

Herr Dr. Bredig, Leipzig: Über elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

„ Dr. Coehn, Göttingen: Eine Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel.

„ Dr. Goldschmidt, Essen: Über ein neues Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen.

„ Dr. Haber, Karlsruhe: Stufenweise Reduktion organischer Körper mittels begrenzten Kathodenpotentials.

„ Professor Dr. Küster, Breslau: Vorführung einiger Vorlesungsversuche.

„ Liebenow, Berlin: Über die Konstitution des Quecksilbers.

„ Dr. Peters, Leipzig: Über die Rolle der komplexen Salze bei Oxydations- und Reduktionsketten.

„ H. Specketer, Göttingen: Elektrolytische Trennungsmethode der Halogene.

Das vorbehaltene Thema des Herrn Dr. Bredig (s. Heft 17) lautet: Einige Anwendungen des elektrischen Lichtbogens. a) Metallzerstäubung; b) Acetylen aus Petroleum.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 573. Linebarger, C. E., Chemiker, 359 Dayton Street, Chicago, Ills., U. S. A.

„ 574. Meyer, Ferd. M., Direktor der Portlandcement-Fabrik Malstatt-Burbach.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 632. Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.-Bockenheim.

„ 633. Elektrochem. Werke Rheinfelden, G.m.b.H., Rheinfelden (Baden).

Adressenänderungen.

Nr. 485. Reuter, jetzt: p. A. Merck & Co., University Place New York City.

„ 2. Borchers, jetzt: Professor, Aachen, Lousbergstr. 3.

„ 89. Antrick, jetzt: Charlottenburg, Schillerstr. 127.

„ 580. Engelen, jetzt: Scheveningsche Weg 7, s'Gravenhage, Holland, ab 1./5. Freiburg i. B., Univ.-Labor.

„ 230. Wiernik, p. A. M. Gradstein, Preuss. Herby, postlagernd.

„ 112. Burgheim, jetzt: Schweidnitz.

„ 316. Ferber, jetzt: Hannover, Nordmannstrasse 19 II.

Ausgeschieden.

Nr. 447. Wenge.

Sitzungen der Ortsgruppe Frankfurt a. M.:

Die 2. Sitzung hat am 26. Januar stattgefunden. Es wurde mitgeteilt, dass die Statuten der Ortsgruppe vom Vorstande des Hauptvereins genehmigt sind. Hierauf fand eine Diskussion über das Thema: Anwendung des Ozons statt.

Am 9. März war die 3. Sitzung. Der Schriftführer der Ortsgruppe, Herr Dr. Freudenberg, hielt einen Vortrag über die elektrolytische Darstellung von Kaliumchlorat.

— Im Auftrage der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft spricht am 26. März 1898 abends $6^1/_4$ Uhr Herr Dr. Bredig für die Ortsgruppe Frankfurt im Hörsaale des Physikalischen Vereins, Stiftstrasse 32, über elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht, sowie über die Elektrochemie der sogenannten dunklen Entladungen.

— Vom 28. Juli bis 2. August findet in Wien der 3. internationale Kongress für angewandte Chemie statt, für welchen auch eine Sektion für Elektrochemie gebildet wird. Interessenten können nähere Mitteilungen durch das Organisationskomitee des Kongresses, Wien IV, 2. Schönburgstrasse 6, erhalten. Mitteilungen von weiterem Interesse werden später an dieser Stelle veröffentlicht werden.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 19. 5. April 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ÜBER STROMLEITUNG IN GEMISCHTEN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN.*)

Von *K. Hopfgartner.*

ind in einer gleichmässig gemischten Lösung beliebig viele binäre Elektrolyte vorhanden, so lässt sich in Anlehnung an die bekannten Untersuchungen von M. Planck**) die Stromleitung in dieser Lösung in folgender Weise beschreiben:

Es mögen die Konzentrationen der verschiedenen Arten von Kationen, d. h. die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Grammionen $n_1\ n_2\ \ldots\ n_r$ betragen, dann muss jedenfalls die Summe aller in der Volumeneinheit vorhandenen Anionen gleich sein der Summe der Kationen.

Bezeichnet man durch $U_1\ U_2\ \ldots\ U_r$ die absoluten Geschwindigkeiten der einzelnen Kationen, so wird von jeder Art von Kationen die während der Zeiteinheit die Einheit des Querschnittes passierende Anzahl gegeben sein durch den Ausdruck

$$\varDelta\nu_1 = n_1\,U_1 \ldots \varDelta\nu_2 = n_2\,U_2 \ldots \varDelta\nu_r = n_r\,U_r.$$

Führt man statt der absoluten Geschwindigkeiten die Beweglichkeiten ein, so ist

$$\varDelta\nu_1 = n_1\,u_1\,\varepsilon E \ldots \varDelta\nu_2 = n_2\,u_2\,\varepsilon E \ldots \varDelta\nu_r = n_r\,u_r\,\varepsilon E,$$

wo $u_1\ u_2\ \ldots\ u_r$ die Beweglichkeiten der Kationen, ε die jedem Grammion anhaftende Ladung und E die zwischen den Elektroden herrschende Potentialdifferenz bedeutet.

Sind nur zwei Arten von Kationen vorhanden, so erhält man $\frac{\varDelta\nu_1}{\varDelta\nu_2} = \frac{n_1\,u_1}{n_2\,u_2}$, und daraus

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\varDelta\nu_1}{\varDelta\nu_2} \cdot \frac{u_2}{u_1} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

Vergegenwärtigt man sich, dass den die Querschnittseinheit passierenden Mengen $\varDelta\nu_1\ \varDelta\nu_2 \ldots \varDelta\nu_r$ der Kationen auch die während des ganzen Versuches übergeführten proportional sind, und dass daher in der Formel (1) diese letzteren Zahlen statt der ersteren gesetzt werden können, ferner dass der Quotient u_2/u_1 aus den Werten der Beweglichkeiten der beiden Kationen konstant ist, wenigstens bis zu beträchtlichen Konzentrationen hinauf, so lautet diese Formel in Worten:

Bildet man das Verhältnis zwischen der in der Volumeneinheit der Lösung überhaupt vorhandenen Anzahl von Kationen der ersten zur Anzahl von Kationen der zweiten Art, so ist dieses proportional dem Verhältnis der Anzahlen der vom Strom zur Kathode übergeführten Kationen der beiden Arten.

Es kann demnach durch Bestimmung dieser übergeführten Anzahl das Verhältnis der Ionenkon-

---

*) Auszug aus der in der Zeitschrift für physikalische Chemie **25**, 115 enthaltenen Arbeit des Verf.

) Wied. Ann. **39, 161 ff.

zentrationen der beiden in der Mischung gelösten Elektrolyte ermittelt werden.

Für die gleichkonzentrierte Lösung eines jeden der beiden Salze für sich allein können die Ionenkonzentrationen aus den Dissociationsgraden berechnet werden. Vergleicht man dann das Verhältnis der so erhaltenen Zahlen mit den nach der Formel (1) ermittelten, so kann angegeben werden, ob erheblichere Änderungen der Ionenkonzentration, also auch des Dissociationsgrades, durch die gleichzeitige Gegenwart zweier Elektrolyte in der Lösung bewirkt werden, und in welchem Sinne diese vor sich gehen.

Zum Zwecke der Verwendung der Formel (1) in dieser Richtung waren also in gemischten Lösungen zweier Elektrolyte die während der Elektrolyse zur Kathode geführten Kationenmengen zu bestimmen.

Es wurden folgende Kombinationen hergestellt und untersucht:

1. Mischung von 1 Vol. norm. Chlornatriumlösung mit 9 Vol. Normalsalzsäure.
2. Mischung von 1 Vol. norm. Chlornatriumlösung mit 4 Vol. Normalsalzsäure.
3. Mischung von 1 Vol. norm. Chlornatriumlösung mit 1 Vol. Normalsalzsäure.
4. Mischung von 4 Vol. norm. Chlornatriumlösung mit 1 Vol. Normalsalzsäure.
5. Mischung von 9 Vol. norm. Chlornatriumlösung mit 1 Vol. Normalsalzsäure.
6. Mischung von 1 Vol. $^1/_5$ norm. Chlornatriumlösung mit 1 Vol. $^1/_5$ norm. Salzsäure.

Ferner:

7. Mischung von 1 Vol. norm. Chlorbaryumlösung mit 4 Vol. norm. Salzsäure.
8. Mischung von 1 Vol. norm. Chlorbaryumlösung mit 1 Vol. norm. Salzsäure.
9. Mischung von 2 Vol. norm. Chlorbaryumlösung mit 1 Vol. norm. Salzsäure.
10. Mischung von 1 Vol. $^1/_5$ norm. Chlorbaryumlösung mit 1 Vol. $^1/_5$ norm. Salzsäure.

Ausserdem noch:

11. Mischung von 1 Vol. zweifach norm. $Mg\,SO_4$ mit 1 Vol. zweifach norm. $Cu\,SO_4$.
12. Mischung von 2 Vol. zweifach norm. $Mg\,SO_4$ mit 1 Vol. zweifach norm. $Cu\,SO_4$.

Die Elektrolyse dieser Lösungen wurde in Apparaten vorgenommen, die aus einem der Hittorfschen fortgebildet und dem von Lenz*) beschriebenen ähnlich sind. Als Anodenmetall diente bei den Versuchen mit $Mg\,SO_4$ und $Cu\,SO_4$ reines Kupfer, bei den mit $Na\,Cl$ und HCl, sowie $Ba\,Cl_2$ und HCl nach Hittorf's Vorgange reines amalgamiertes Cadmium, als Kathode in allen Fällen Quecksilber. Diese Quecksilberkathode wurde, um Wasserstoffentwicklung möglichst hintanzuhalten, in den beiden letzteren Fällen mit einer öldicken Lösung von Chlorzink überschichtet. Um eine irgendwie erhebliche Erwärmung und daher rührende Strömungen zu verhindern, stand der Apparat während des Versuches in kaltem Wasser und an zwei Stellen waren Scheibchen von Filtrierpapier in ihn eingesetzt.

Die Messung der Stromstärke erfolgte mittels Silbervoltameters.

Die Analyse eines aliquoten Teiles der gewogenen Anodenflüssigkeit lehrt ihre Zusammensetzung kennen, die ursprüngliche Lösung wird ebenfalls analysiert und es kann so die Konzentrationsänderung ermittelt werden, welche die Flüssigkeit in der Umgebung der Anode erlitten hat.

Bei den Mischungen von Salzsäure mit Kochsalzlösungen wurde der Gesamtchlorgehalt durch Titration nach Volhard und der Gehalt an Chlornatrium durch Abdampfen eines gewogenen Anteiles in der Platinschale bestimmt. Bei den Anodenflüssigkeiten wurde diese letztere Operation erst nach dem Ausfällen des in Lösung gegangenen Cadmiums durch Schwefelwasserstoff ausgeführt. Ein analoges Verfahren wurde bei den Mischungen von Salzsäure mit Chlorbaryum eingeschlagen. In den Kupfersulfat-Magnesiumsulfatmischungen wurde das Kupfer teils gewichtsanalytisch als Sulfür, teils titrimetrisch nach Volhard bestimmt, das Magnesium als Pyrophosphat auf die Wage gebracht.

In allen Fällen wurde durch die Analyse der Flüssigkeit aus den neutralen Schichten des Apparates der Nachweis erbracht, dass keinerlei Mischung eingetreten sei.

Im folgenden sind die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Konzentrationsänderungen zusammengestellt, die ausführlicheren Angaben sind in der erwähnten Arbeit in der Zeitschrift für physikalische Chemie enthalten.

In diesen Tabellen stehen in der ersten Spalte die Nummern der Versuche, in der zweiten und dritten die übergeführten Kationenmengen und in der vierten und fünften die durch Division durch das Atomgewicht aus den Werten der zweiten und

*) Wied. Beibl. 7, 403.



Tabelle I. Mischungen von *Na Cl* mit *H Cl.*

Nr. des Versuches	Übergeführte Mengen von *Na*	*H*	Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$
1. Mischung von 1 Vol. norm. *Na Cl* mit 9 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0059	0,01952	0,0002565	0,01952	0,01314			
2.	0,0059	0,017445	0,0002578	0,017445	0,01478	0,01511	0,1069	0,1101
3.	0,0056	0,01398	0,0002435	0,01398	0,01742			
2. Mischung von 1 Vol. norm. *Na Cl* mit 4 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0100	0,01592	0,0004348	0,01592	0,02731			
2.	0,0093	0,011176	0,0004043	0,011176	0,03618	0,03142	0,2222	0,2338
3.	0,0096	0,013562	0,0004178	0,013562	0,03077			
3. Mischung von 1 Vol. norm. *Na Cl* mit 1 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0155	0,008325	0,0006739	0,008325	0,0809			
2.	0,0190	0,007707	0,0008261	0,007707	0,1072	0,1024	0,7242	0,8330
3.	0,0315	0,011511	0,0013696	0,011511	0,1190			
4. Mischung von 4 Vol. norm. *Na Cl* mit 1 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0459	0,003903	0,0019957	0,003903	0,5113			
2.	0,0807	0,005994	0,0035087	0,005994	0,5854	0,5336	3,7742	3,0316
3.	0,0815	0,006769	0,0035435	0,006769	0,5235			
4.	0,0791	0,006687	0,0034391	0,006687	0,5143			
5. Mischung von 9 Vol. norm. *Na Cl* mit 1 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0830	0,00360	0,003609	0,00360	1,0025	0,9469	6,6974	6,5736
2.	0,0787	0,003839	0,003422	0,003839	0,8914			
6. Mischung von 1 Vol. $^1/_5$ norm. *Na Cl* mit 1 Vol. $^1/_5$ norm. *H Cl.*								
1.	0,0109	0,0043775	0,0004739	0,0043775	0,1083			
2.	0,0264	0,007937	0,0011478	0,007937	0,1446	0,1313	0,9287	0,8968
3.	0,0294	0,009075	0,0012783	0,009075	0,1409			

Tabelle II. Mischungen von *Ba Cl₂* mit *H Cl.*

Nr. des Versuches	Übergeführte Mengen von *Ba*	*H*	Δv_1	Δv_2	$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$
1. Mischung von 1 Vol. norm. $BaCl_2$ mit 4 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0332	0,018654	0,000242	0,018654	0,0130			
2.	0,0431	0,018622	0,000314	0,018622	0,0169	0,0120	0,1160	0,0995
3.	0,0060	0,007039	0,000044	0,007039	0,0062			
2. Mischung von 1 Vol. norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,0926	0,012722	0,000676	0,012722	0,0531			
2.	0,0632	0,009814	0,000462	0,009814	0,0471	0,0487	0,4708	0,3434
3.	0,0534	0,008709	0,000390	0,008709	0,0448			
4.	0,0588	0,008587	0,000429	0,008587	0,0500			
3. Mischung von 2 Vol. norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. norm. *H Cl.*								
1.	0,1656	0,012574	0,001209	0,012574	0,0962			
2.	0,1401	0,011237	0,001023	0,011237	0,0911	0,0934	0,9029	0,7120
3.	0,1410	0,011077	0,001029	0,011077	0,0930			
4. Mischung von 1 Vol. $^1/_5$ norm. $BaCl_2$ mit 1 Vol. $^1/_5$ norm. *H Cl.*								
1.	0,0724	0,008122	0,000529	0,008122	0,0651			
2.	0,0640	0,008209	0,000468	0,008209	0,0571	0,0530	0,5123	0,3923
3.	0,0156	0,003102	0,000114	0,003102	0,0367			

Tabelle III. Mischungen von $Mg\,SO_4$ mit $Cu\,SO_4$.

Nr. des Ver-suches	Übergeführte Mengen von *Mg*	Übergeführte Mengen von *Cu*	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2}$	Mittelwert von $\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2}$	$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}$	$\frac{N_1}{N_2}$
	1. Mischung von 1 Vol. $Mg\,SO_4$ mit 1 Vol. $Cu\,SO_4$.							
1.	0,0422	0,1114	0,001731	0,001756	0,9857	0,9857	0,9098	1,2112
	2. Mischung von 2 Vol. $Mg\,SO_4$ mit 1 Vol. $Cu\,SO_4$.							
1.	0,0721	0,0900	0,002958	0,001419	2,0846	1,8712	1,727	2,0901
2.	0,0523	0,0821	0,002145	0,001294	1,6577			

dritten erhaltenen Grössen $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$, d. h. die übergeführten Mengen ausgedrückt in Atomen. Die sechste Reihe bringt die Quotienten $\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2}$, die siebente den Mittelwert aus den zusammengehörigen Werten von $\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2}$ und die achte dann die nach Formel (1) berechneten Werte von $\frac{n_1}{n_2}$.

Der Index 1 bezieht sich auf *Na* bezw. *Ba* und *Mg*, 2 aber auf *H* resp. *Cu*, und es ist nach den neuesten Angaben von F. Kohlrausch*) die Beweglichkeit u_1 für *Na* 41, für *H* $u_2 = 290$, also $\frac{u_2}{u_1} = 7{,}073$. Für *Ba* in Verbindung mit Chlor als $\frac{1}{2}\,Ba\,Cl_2$ ist $u_1 = 30$, $\frac{u_2}{u_1}$ daher in diesem Falle 9,667, für *Mg* in Form des Sulfates (als $\frac{1}{2}\,Mg\,SO_4$) $u_1 = 26$ und für *Cu* unter denselben Umständen $u_2 = 24$, also $\frac{u_2}{u_1} = 0{,}923$.

Die letzte Spalte enthält unter $\frac{N_1}{N_2}$ die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen, wie sie sich für die einzelnen Lösungen aus der Leitfähigkeit ergeben. Zu dieser Berechnung wurde aus der von Rudolphi**) aufgefundenen Beziehung $\frac{a^2}{\sqrt{v}\,(1-a)} = \text{const}$, wo a den Dissociationsgrad bedeutet, die Grösse a berechnet

$$a = -\frac{k\sqrt{v}}{2} + \sqrt{\left[\frac{k\sqrt{v}}{2}\right]^2 + k\sqrt{v}},$$

wobei der Konstanten k bei einer Temperatur von 18° nach Rudolphi für $Na\,Cl$ der Wert $k = 1{,}42$, für $H\,Cl$ $k = 4{,}57$, für $Ba\,Cl_2$ $k = 0{,}461$, für $Mg\,SO_4$ $k = 0{,}080$ und für $Cu\,SO_4$ $k = 0{,}051$ beizulegen ist.

*) Jahn, Grundriss der Elektrochemie 52.

**) Z. phys. Chem. 17, 385.

Aus dem Dissociationsgrad und der bekannten relativen Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Salzmoleküle ergiebt sich dann die Ionenkonzentration für jeden der beiden Elektrolyte und weiterhin deren Quotient $\frac{N_1}{N_2}$.

Vergleicht man die unter $\frac{N_1}{N_2}$ aufgeführten Werte mit den unter $\frac{n_1}{n_2}$ stehenden, so sind die Unterschiede mit Ausnahme der Versuchsgruppe 4 in Tabelle I, deren stärkeres Differieren unerklärlich geblieben ist, gering, namentlich wenn man bedenkt, dass die Werte von $\frac{N_1}{N_2}$ nur Annäherungen sind und auch die Werte $\frac{n_1}{n_2}$ erst auf einem weiten Umweg erhalten wurden.

Wenn man also nicht annehmen will, dass die Ionenkonzentrationen sich beim Mischen der Lösungen im gleichen Verhältnis ändern, so muss man schliessen, dass sie gar nicht oder sehr wenig zu- oder abnehmen.

Es soll nun noch kurz auf eine Regelmässigkeit hingewiesen werden, die sich bei den Versuchsreihen zeigte, und welche die von Schrader in seiner Arbeit*) gemachten Voraussetzungen umfasst und erweitert.

Bezeichnet man mit M_1 das vom Strom übergeführte Quantum des einen Kations, mit M_2 das des zweiten und mit A_1 und A_2 die unbekannten Mengen, welche von jedem Kation abgeschieden würden, wenn die sekundären Vorgänge an der Kathode sich unterdrücken liessen, so sind $\frac{M_1}{A_1} = 1 - n_1$ und $\frac{M_2}{A_2} = 1 - n_2$ die Hittorf'schen Überführungszahlen der Kationen, wie sie sich eben unter den

*) Z. f. Elektrochem. III, 499. Dissertation, Berlin.



in der Mischung herrschenden Verhältnissen ergeben. Ihre Zahlenwerte sind nicht direkt zu ermitteln. Man kann aber die Annahme machen, dass sie dieselben seien wie bei einer in Bezug auf das betreffende Kation gleichkonzentrierten einfachen Lösung des Salzes. Dann können die Werte von $A_1 = \frac{M_1}{1 - n_1}$ und $A_2 = \frac{M_2}{1 - n_2}$, also die Mengen der primär abgeschiedenen Kationen berechnet werden. Stimmt die Summe der ihnen äquivalenten Silbermengen mit der durch den Strom im Voltameter ausgeschiedenen überein, so wird man daraus auf die Berechtigung jener Annahme einen günstigen Rückschluss ziehen können.

Es wurden demnach die Überführungszahlen der Kationen bei den einzelnen Lösungen, soweit sie in Betracht kamen, mittels desselben Apparates bestimmt, nämlich bei $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$, $^4/_5$, $^9/_{10}$ normalen Kochsalz- und Salzsäurelösungen, ferner bei Chlorbaryumlösungen, die $^1/_{20}$, $^1/_{10}$, $^1/_4$, $^4/_{10}$ in Gramm ausgedrückte Molekulargewichte im Liter enthielten, also im Sinne der Maassanalyse $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_2$, $^4/_5$ normal waren, und bei $^1/_1$ und $^2/_3$ normaler Kupfersulfat- und bei $^1/_1$ und $^4/_3$ normaler Magnesiumsulfatlösung.

Die Resultate sind folgende:

Tabelle IV.

Die Überführungszahlen des Natriums in den Kochsalzlösungen betrugen:

	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_5$ norm.	$^1/_2$ norm.	$^4/_5$ norm.	$^9/_{10}$ norm.
	0,372	0,378	0,374	0,362	0,369
	0,391	0,378	0,377	0,365	0,363
	0,387	—	0,380	0,367	0,362
Mittel	0,383	0,378	0,377	0,365	0,365

Tabelle V.

Bei den Salzsäurelösungen ergaben sich die Werte für H:

$^1/_{10}$ norm.	$^1/_5$ norm.	$^1/_2$ norm.	$^4/_5$ norm.	$^9/_{10}$ norm.
0,845	0,835	0,815	0,843	0,848
0,827	0,833	0,823	0,840	0,847
0,827	0,839	0,830	0,854	0,827
0,835	0,838	0,820	0,854	Mittel 0,841
0,830	—	0,848	0,834	
Mittel 0,833	0,836	0,825	0,835	
		0,841	Mittel 0,843	
		0,852		
		0,846		
		Mittel 0,833		

Tabelle VI.

Bei den Chlorbaryumlösungen wurde gefunden für Ba:

$^1/_{10}$ norm.	$^1/_5$ norm.	$^1/_2$ norm.	$^4/_5$ norm.
0,409	0,406	0,405	0,360
0,436	0,409	0,381	0,378
0,431	Mittel 0,408	0,389	0,391
0,410		0,374	0,389
Mittel 0,421		0,394	0,398
		Mittel 0,389	0,383

Tabelle VII.

Bei den Kupfersulfatlösungen für Cu:

$^1/_1$ norm.	$^2/_3$ norm.
0,308	0,323
0,295	0,309
0,308	Mittel 0,316
Mittel 0,304	

Tabelle VIII.

Bei den Magnesiumsulfatlösungen für Mg:

$^1/_1$ norm.	$^4/_3$ norm.
0,250	0,253
0,247	
0,256	
Mittel 0,251	

Unter Benutzung der so gefundenen Überführungszahlen erhält man aus den Daten der Tabellen I, II, III die folgenden Werte für die primär ausgeschiedenen Kationenmengen (siehe Tabelle IX, X und XI).

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der berechneten Silbermenge gut, mit Ausnahme zweier Versuche mit Kupfer- und Magnesiumsulfatlösungen. In diesen Fällen könnte aber der Grund der grösseren Differenzen darin gelegen sein, dass die Analysen den notwendigen hohen Anforderungen an die Genauigkeit nicht ganz genügen.

Es ergiebt sich also, dass die Annahme der Unveränderlichkeit der Überführungszahlen, wenigstens bis zu den Konzentrationen, die bei den vorliegenden Versuchen zur Anwendung kamen, begründet ist, und dass daher Schrader's Formel für die Verteilung des Stromes auf die beiden Elektrolyte, wenn man überhaupt aus den Vorgängen an den Elektroden auf die Stromverteilung im Innern der Lösung und umgekehrt schliessen zu können glaubt, für viel höhere Konzentrationen gilt, als Schrader angenommen hat.

Tabelle IX.

Nr. des Versuches	Weggeführte Mengen von		Abgeschieden		Daraus berechnete *Ag*-Menge	*Ag* Gefunden	Differenz	Differenz in Prozenten der gefundenen *Ag*-Menge
	Na	*H*	*Na*	*H*				
			Mischung von 1 *Na Cl* mit 9 *H Cl*.					
1.	0,0059	0,01952	0,0154	0,0232	2,5682	2,621	— 0,0528	— 2,0
2.	0,00593	0,017445	0,0155	0,02074	2,3042	2,3475	— 0,0433	— 1,8
3.	0,0056	0,01398	0,0149	0,01662	1,8576	1,897	— 0,0394	— 2,1
			Mischung von 1 *Na Cl* mit 4 *H Cl*.					
1.	0,0100	0,01592	0,02646	0,01889	2,1562	2,195	— 0,0388	— 1,8
2.	0,0093	0,011176	0,0246	0,01326	1,5417	1,559	— 0,0173	— 1,1
3.	0,0096	0,013562	0,0254	0,01609	1,8500	1,820	+ 0,030	+ 1,7
			Mischung von 1 *Na Cl* mit 1 *H Cl*.					
1.	0,0155	0,008325	0,0411	0,00999	1,2671	1,3259	— 0,0588	— 4,4
2.	0,0190	0,007707	0,0505	0,00925	1,2314	1,2135	+ 0,0179	+ 1,5
3.	0,0315	0,011511	0,0836	0,01382	1,8779	1,867	+ 0,0109	+ 0,6
			Mischung von 4 *Na Cl* mit 1 *H Cl*.					
1.	0,0459	0,003903	0,1257	0,00467	1,0902	1,121	— 0,0308	— 2,8
2.	0,0807	0,005994	0,2211	0,007170	1,8052	1,743	+ 0,0622	+ 3,6
3.	0,0815	0,006769	0,2233	0,008097	1,9153	} 1,845	+ 0,0703	+ 3,8
4.	0,0791	0,006687	0,2167	0,007999	1,8739		+ 0,0289	+ 1,6
			Mischung von 9 *Na Cl* mit 1 *H Cl*.					
1.	0,0830	0,00360	0,2274	0,004321	1,5281	1,545	— 0,0169	— 1,2
2.	0,0787	0,003839	0,2156	0,00461	1,5062	1,545	— 0,0388	— 2,5
			Mischung von 1 Vol. $^1/_5$ *Na Cl* mit 1 Vol. $^1/_5$ *H Cl*.					
1.	0,0109	0,0043775	0,0285	0,005255	0,6987	0,716	— 0,0173	— 2,4
2.	0,0264	0,007937	0,0690	0,009525	1,3478	1,360	— 0,0122	— 0,9
3.	0,0294	0,009075	0,0768	0,01089	1,5291	1,561	— 0,0319	— 2,0

Tabelle X.

Nr. des Versuches	Weggeführte Mengen von		Abgeschieden		Daraus berechnete *Ag*-Menge	*Ag* Gefunden	Differenz	Differenz in Prozenten der gefundenen *Ag*-Menge
	Ba	*H*	*Ba*	*H*				
			Mischung von 1 $Ba\,Cl_2$ mit 4 *H Cl*.					
1.	0,0332	0,018654	0,0814	0,02213	2,5093	2,562	— 0,0527	— 2,0
2.	0,0431	0,018622	0,1056	0,02209	2,5432	2,562	— 0,0188	— 0,7
3.	0,0060	0,007039	0,0147	0,00835	0,9216	0,938	— 0,0164	— 1,7
			Mischung von 1 $Ba\,Cl_2$ mit 1 *H Cl*.					
1.	0,0926	0,012722	0,238	0,01527	2,0179	2,075	— 0,0571	— 2,7
2.	0,0632	0,009814	0,1625	0,01178	1,5235	1,591	— 0,0675	— 4,2
3.	0,0534	0,008709	0,1373	0,010455	1,3412	1,405	— 0,0638	— 4,5
4.	0,0588	0,008587	0,1512	0,01031	1,3476	1,405	— 0,0574	— 4,1
			Mischung von 2 $Ba\,Cl_2$ mit 1 *H Cl*.*)					
1.	0,1656	0,012574	0,4292	0,01504	2,2943	2,287	+ 0,0073	+ 0,3
2.	0,1401	0,011237	0,3630	0,01344	2,0179	2,009	+ 0,0089	+ 0,5
3.	0,1410	0,011077	0,3653	0,01325	2,0011	2,009	— 0,0079	— 0,4
			Mischung von 1 Vol. $^1/_5$ $Ba\,Cl_2$ mit 1 Vol. $^1/_5$ *H Cl*.					
1.	0,0724	0,008122	0,1716	0,009750	1,3193	1,320	— 0,0007	— 0,05
2.	0,0640	0,008209	0,1517	0,009855	1,2993	1,320	— 0,0207	— 1,6
3.	0,0156	0,003102	0,0370	0,00372	0,4585	0,470	— 0,0125	— 2,6

*) Die für dieses Mischungsverhältnis notwendige Überführungszahl wurde aus einer graphischen Darstellung der Versuche der Tab. VI entnommen.



Tabelle XI.

Nr. des Versuches	Weggeführte Mengen von *Mg*	Weggeführte Mengen von *Cu*	Abgeschieden *Mg*	Abgeschieden *Cu*	Daraus berechnete *Ag*-Menge	*Ag* Gefunden	Differenz	Differenz in Prozenten der gefundenen *Ag*-Menge
	Mischung von 1 Vol. $MgSO_4$ mit 1 Vol. $CuSO_4$.							
1.	0,0422	0,1114	0,1688	0,3689	2,7707	3,0665	— 0,2958	— 10,0
	Mischung von 2 $MgSO_4$ mit 1 $CuSO_4$.							
1.	0,0721	0,0900	0,2931	0,2778	3,5406	2,9655	+ 0,5751	+ 19,0
2.	0,0523	0,0821	0,2179	0,2566	2,8027	2,8570	— 0,0543	— 1,9



ÜBER DIE ELEKTRO-ANALYTISCHE ABSCHEIDUNG DES SILBERS AUS SALPETERSAURER LÖSUNG UND DIE TRENNUNG DESSELBEN VOM KUPFER.

Von *F. W. Küster* und *H. von Steinwehr*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie in Göttingen. — In der Göttinger Chemischen Gesellschaft vorgetragen im Juli 1897.)



Zu den einfachsten und elegantesten Metalltrennungen der analytischen Chemie gehören unstreitig diejenigen Methoden, welche aus einer unverändert gelassenen Lösung nur durch Anwendung verschiedener elektromotorischer Kräfte verschiedene Metalle nacheinander niederzuschlagen gestatten. Obwohl die Möglichkeit und der quantitative Verlauf derartiger Trennungen schon vor 14 Jahren von Kiliani[1]) für Silber und Kupfer nachgewiesen worden ist, und obwohl sich verschiedene Forscher — namentlich H. Freudenberg[2]) — ausführlich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, so wollen diese Methoden augenscheinlich doch nicht recht Eingang in die Laboratorien gewinnen. Der Grund hierfür dürfte in erster Linie der sein, dass die Vorschriften, nach welchen man zu arbeiten hat, noch nicht genügend durchgearbeitet sind, um mit Sicherheit zuverlässige Resultate zu liefern. Ja gerade bei dem klassischen der hierher gehörenden Beispiele, bei der quantitativen Ausfällung des Silbers aus einer salpetersauren, zugleich Kupfer enthaltenden Lösung, wird das Silber fast stets in schwammiger, für die Wägung unbrauchbarer Form erhalten, wenn man sich bei der Ausführung des Verfahrens auch mit der peinlichsten Sorgfalt an die in der Litteratur, namentlich in den vorhandenen Lehrbüchern gegebenen Vorschriften hält. Letztere verlangen eine Badspannung von 1,3 bis 1,4 Volt, geringe Konzentration des Silbers im Elektrolyten und ziemlich starkes Ansäuern mit Salpetersäure, Zimmertemperatur oder 50 bis 60°. Wir haben nun im hiesigen Institute etwa 40 Silber-Kupfertrennungen — als Ausgangsmaterial dienten Reichssilbermünzen — derart auszuführen versucht, wobei die Badspannung im Interesse der Beschleunigung der Ausfällung immer nahe der zulässigen oberen Grenze von 1,4 Volt, nämlich bei 1,38 bis 1,39 Volt gehalten wurde. Die Spannung wurde mit einem in $^1/_{20}$ Volt geteilten Voltmeter von Keiser & Schmidt gemessen, das Centivolt noch mit Sicherheit abzulesen gestattete und das mit einem kurz vorher gelieferten Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske verglichen und bis auf die Centivolt richtig befunden worden war.

Unsere Analysenresultate waren traurig, denn von den 40 angesetzten Analysen lieferten uns nur zwei das Silber in wägbarer Form, bei den anderen aber setzte sich das Silber anfangs zwar auch tadellos, früher oder später jedoch als nicht fest haftender Schwamm ab. Wir brachten zudem in Erfahrung, dass man auch in anderen Instituten, in welchen man die Elektroanalyse als Spezialität betreibt, ganz dieselben Erfahrungen gemacht hatte, und wir beschlossen deshalb, den Grund dieser Misserfolge auszumitteln und die Bedingungen festzulegen, welche mit Sicherheit gute Resultate liefern. Um dies Ziel zu erreichen, musste zunächst die Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer (resp. neutraler) Lösung gründlich studiert werden. Auch diese Ausfällung ist keine so leichte Aufgabe, wie sich z. B. schon aus den diesbezüglichen Angaben

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung von 1883, 375.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97—124.

B. Neumann's in seiner „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“, S. 137 und 138, ergiebt. Hiernach soll sich das Silber aus seinen Neutralsalzlösungen auch durch die schwächsten Ströme und bei grösster Verdünnung immer flockig und voluminös, also unbrauchbar abscheiden, während die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung „unter Umständen feste, silberglänzende Niederschläge, aber eben so häufig graubraune, leicht ablösbare Abscheidungen, nebenher Superoxydbildung“, liefert.

Hier tritt uns also, wie auch sonst in der Litteratur, die Auffassung entgegen, dass geringe Konzentration, schwache Ströme und saure Reaktion für eine brauchbare Silberabscheidung erforderlich seien. — So schrieben z. B. schon Fresenius und Bergmann in ihrer ersten diesbezüglichen Veröffentlichung[1]) vor, das Bad solle in 200 ccm nur 0,03 bis 0,04 g Silber enthalten und mit 10 ccm Salpetersäure (1,2) angesäuert sein. Wir werden sehen, dass die hierin zum Ausdruck gekommene Auffassung eine durchaus irrige ist, denn es gelingt leicht bei Innehaltung der richtigen Versuchsbedingungen sogar aus neutraler Lösung noch 2 g — vielleicht auch noch mehr — Silber in tadelloser Form abzuscheiden.

Um nun diese richtigen Versuchsbedingungen zu ermitteln, wurden eine grosse Anzahl — weit über 100 — systematischer Versuche angestellt, über die zunächst berichtet werden soll.

Die in dem Neumann'schen Buche gegebene Vorschrift (Seite 138) lautet: „Man löst $^1/_2$ g im Maximum von Silbersulfat oder Nitrat in Wasser, setzt 5—6 ccm Salpetersäure hinzu, verdünnt auf 125 bis 150 ccm und elektrolysiert, erwärmt auf 50—60°, mit 0,04 bis 0,05 Ampère Stromdichte.“ Wir setzten hiernach zunächst einige Analysen an.

Die Resultate waren im wesentlichen immer dieselben. Anfangs setzte sich das Silber in tadelloser Form ab, bald aber trat es in schwammiger Beschaffenheit auf. Wurde die Stromstärke noch wesentlich kleiner genommen, etwa 0,02 oder nur 0,01 Ampère, so wurde die Schwammbildung zwar hinausgeschoben, aber nicht vermieden. Die unbrauchbare Form der Abscheidung tritt immer erst ein, wenn die Lösung in Bezug auf Silber schon verdünnter geworden ist, dementsprechend erfolgt sie auch bei gleicher Stromstärke um so eher, je verdünnter die Lösung von vornherein ist.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 324.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man nach dieser und ähnlichen Vorschriften bei der Bestimmung des Silbers nicht zum Ziele kommt. Der Fehler der Vorschrift liegt augenscheinlich darin, dass fälschlicherweise eine inne zu haltende **Stromdichte** angegeben ist, an Stelle einer inne zu haltenden **Spannung**. Denn sucht man die angegebene Stromdichte anzuwenden, so muss man die Badspannung in dem Maasse vergrössern, wie die Konzentration des Silbers in der Lösung abnimmt, und man beobachtet, dass bei beginnender Schwammbildung die Badspannung eine immer nahe gleiche ist, während die Stromstärke innerhalb weiter Grenzen schwanken kann.

Um nun über die Bedeutung der Badspannung für die Natur des Silberniederschlages volle Gewissheit zu erlangen, wurden die folgenden Versuche angestellt, für welche wir uns nach Vorschlag des Herrn Professor Nernst mit bestem Erfolge einer Gülcher'schen Thermosäule bedienten, deren Klemmspannung durch Kurzschluss mit einem geeigneten Drahtwiderstande (Konstantan) auf den gewünschten Betrag herabgedrückt wurde. Die Zersetzungszellen wurden dann ohne Widerstand direkt an die Klemmen der Säule angeschlossen, die Stromstärken also gar nicht reguliert. Als Kathoden dienten innen mattierte Platiniridiumschalen üblicher Grösse, als Anoden Platiniridiumdrahtspiralen. Die angewandten Silbermengen sind als neutrale Silbernitratlösung einpipettiert. Die benutzte Salpetersäure hatte das Volumgewicht 1,4, der Alkohol war „absoluter“.

Versuche mit 1,10 Volt Spannung.

Nr.	*Ag* angew. g	HNO_3 angew. ccm	Temperatur	Resultate
1.	0,1	0	Zimmertemperatur	Stromstärke anfangs 0,005 A., sinkend bis 0,002 A. Vorübergehend Superoxyd, nach 8 Stunden noch nicht fertig abgebrochen.
2.	0,1	1	Zimmertemperatur	Ganz wie Nr. 1.
3.	0,1	5	Zimmertemperatur	Ganz wie Nr. 1.
4.	0,5	0	Zimmertemperatur	Stromstärke von 0,02 auf 0,008 A. sinkend; sehr viel Superoxyd, nach 8 Stunden noch unfertig.
5.	0,1	0	55°	0,005 bis 0,001 A. Kein Superoxyd, Abscheidung tadellos, nach 8 Stunden beendet.
6.	0,1	1	55°	Abscheidung tadellos, nach 8 Stunden noch nicht beendet abgebrochen.
7.	0,1	5	55°	Nach 8 Stunden sind erst Spuren von Silber am oberen Rande der Flüssigkeit abgeschieden.



Bei den ersten 4 Versuchen zeichnete sich die Anode auf dem Boden der Schale scharf als weniger glänzende Spirale ab, was augenscheinlich auf das Herunterfallen kleiner Superoxydkryställchen zurückzuführen ist. Diese Versuche zeigen ferner, dass bei Zimmertemperatur auch kleinere Silbermengen durch die Spannung von 1,10 Volt in angemessener, d. h. nicht allzu langer Zeit, weder aus neutraler, noch aus schwach oder stark saurer Lösung vollständig abgeschieden werden. Wohl aber findet das, wie Versuch 5 zeigt, statt, wenn die Lösung neutral ist und die Temperatur auf 55° gesteigert wird; ist die Lösung aber sauer, so lässt sich die Abscheidung mit 1,1 Volt binnen 8 Stunden nicht zu Ende führen.

Bei den folgenden Versuchen wurden dem Elektrolyten meist 5 ccm Alkohol zugesetzt, wodurch die oft störend wirkende Superoxydbildung vermieden wird.

Versuche mit 1,20 Volt Spannung.

Nr.	*Ag* g	HNO_3 ccm	Temperatur	Resultate
8.	0,1	0	20°	Stromstärke anfangs 0,01 A. Nach 12 Stunden ist die Lösung erst ganz silberfrei, der Niederschlag tadellos.
9.	0,1	1	20°	Die Niederschläge sind sehr schön, nach 12 Stunden sind die Fällungen aber noch nicht vollendet.
10.	0,1	5	20°	
11.	0,5	0	20°	Anfangs 0,02 A. Niederschlag tadellos, nach 12 Stunden fertig.
12.	0,1	0	55°	Anfangs 0,01 A. Niederschlag tadellos, nach 6 Stunden fertig.
13.	0,1	1	55°	Anfangs 0,015 A. Niederschlag tadellos, nach 6 Stunden fertig.
14.	0,1	5	55°	Nach 12 Stunden ist noch viel *Ag* in Lösung.

Wie Nr. 8 und 11 lehren, genügen 1,20 Volt Spannung, um aus neutraler Lösung bei Zimmertemperatur auch noch beträchtlichere Mengen Silber (0,5 g) binnen 12 Stunden quantitativ auszufällen. Es erfordert überhaupt eine grössere Silbermenge kaum mehr Zeit zur Ausfällung mit gegebener Spannung, als eine kleinere, weil die Stromdichte um so grösser ist, je grösser die Konzentration an Silber ist. Die meiste, für alle Fälle gleiche Zeit wird eben verbraucht, um die letzten Spuren Silbers mit dem sich der Null nähernden Strome herauszuschaffen.

Versuch 9 und 10 zeigen, dass aus saurer Lösung das Silber durch 1,20 Volt binnen 12 Stunden nicht vollständig abgeschieden wird. Bei 55° jedoch sind in neutraler und schwach saurer Lösung schon nach 6 Stunden die Analysen vollendet, bei tadelloser Beschaffenheit der Niederschläge. Ist aber die Lösung stark sauer, so ist auch nach 12 Stunden die Fällung noch nicht annähernd zu Ende.

Versuche mit 1,30 Volt Spannung.

Nr.	*Ag* g	HNO_3 ccm	Temperatur	Resultate	
15.	0,1	0	20°	Die Niederschläge sind glänzend weiss, sehr fein krystallinisch, die Fällungen nach 10 Stunden beendet.	
16.	0,1	1	20°		
17.	0,1	5	20°		
18.	0,1	0	55°	Nach 3 Stdn. fertig.	Niederschläge grob krystallinisch, mit glänzenden grossen Krystallflächen.
19.	0,1	1	55°		
20.	0,1	5	55°	Nach $5^1/_2$ Stdn. fertig.	

Die Spannung von 1,30 Volt giebt also sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 55° gute Niederschläge, gleichgültig ob die Lösung neutral, schwach oder stark sauer ist. Am schnellsten wird vollständige Fällung erreicht, wenn die Lösungen erwärmt und neutral oder schwach sauer sind. Sind übrigens die Silbermengen grössere (0,5 g), so erhält man aus kalten, neutralen Lösungen zuweilen grössere Krystallflitter, die so lose sitzen, dass sie beim Auswaschen abfallen: die beginnende, mit Recht so gefürchtete Schwammbildung. Dies zeigen die folgenden, auch im übrigen sehr lehrreichen, ebenfalls mit 1,30 Volt ausgeführten Versuche.

Nr.	*Ag* g	HNO_3 ccm	Alkohol ccm	Temperat.	Resultate
21.	0,5	0	5	18°	Nach 12 St. noch nicht ganz fertig, lose Krystallflitter, beginnende Schwammbildung.
22.	0,5	1	5	18°	Nach 12 St. noch nicht ganz fertig, Abscheidung mässig schön, aber kein Schwamm.
23.	0,5	5	5	18°	
24.	0,5	0	0	55°	Sofort Superoxyd; nach 1 St. markiert sich die Spirale am Boden, nach $5^1/_2$ St. Schwammbildung; nach 6 St. Fällung vollendet.
25.	0,5	1	0	55°	Sofort Superoxyd. Anfangs 0,08 Amp. Nach 6 St. fertig, Niederschlag sonst brauchbar, aber am Boden eine Spirale von losen Silberkrystallen.
26.	0,5	5	0	55°	Wie Nr. 25.
27.	0,5	0	5	55°	Kein Superoxyd, Abscheidung sehr schön, aber an einzelnen Stellen etwas Schwamm, nach 6 St. vollendet.
28.	0,5	1	5	55°	Kein Superoxyd, Abscheidung tadellos, nach $4^1/_2$ St. fast ganz, nach 6 St. ganz vollendet.

Der Versuch Nr. 28 wurde durch zahlreiche analoge Versuche mit immer gleichem Resultate bestätigt. Grössere Silbermengen (0,5 g) können also

noch mit Sicherheit aus erwärmter Lösung in kürzerer Zeit und in tadelloser Form durch 1,30 Volt niedergeschlagen werden, wenn die Lösung erwärmt, schwach sauer und mit Alkohol versetzt ist.

Versuche mit 1,40 Volt.

Nr.	*Ag* g	HNO_3 ccm	Alkohol ccm	Temperat.	Resultate
29.	0,1	0	5	19°	Strom anfangs 0,01 A. Nach 9 St. fertig, Abscheidung gut, weiss, äusserst fein krystallinisch.
30.	0,1	1	5	19°	Schon nach 1 1/2 St. Schwammbildung.
31.	0,1	5	5	19°	Schon nach 50 Minuten Schwamm bei einem Strome von nur 0,005 A.!
32.	0,5	0	5	19°	Strom anfangs 0,03 A. Nach 3 1/2 St. sehr viel Schwamm.
33.	0,1	0	0	55°	Nach 2 1/2 St. fertig, Niederschlag gut, aber feiner, mehr weiss als bei 1,2 und 1,3 Volt.
34.	0,1	1	0	55°	
35.	0,1	5	0	55°	Erst nach 9 St. fertig, Niederschlag gut, krystallinisch.
36.	0,5	0	0	55°	Anfangs 0,045 A. Viel Superoxyd, das abfallend auf dem Boden eine Spirale loser Krystalle erzeugt; nach 4 St. tritt viel Schwamm auf.
37.	0,5	1	0	55°	Anfangs 0,135 A., sonst wie Nr. 36; nach 1 1/4 St. Schwamm bei 0,025 A.
38.	0,5	5	0	55°	Anfangs 0,175 A. Superoxyd; nach 4 St. fertig, Abscheidung glänzend, krystallisiert, aber am Boden etwas locker, beginnende Schwammbildg.
39.	0,5	0	5	55°	Nach etwa einer Stunde Schwammbildung.
40.	0,5	1	5	55°	

Aus dieser letzten Übersicht geht hervor, dass die Abscheidung des Silbers durch 1,40 Volt Spannung sowohl aus neutraler wie auch aus saurer Lösung durchaus unsicher ist, mag dem Elektrolyten Alkohol zugesetzt sein oder nicht, mag kalt oder warm elektrolysiert werden. Die vorhergehenden Versuche hatten gezeigt, dass die Abscheidung aus saurer, erwärmter, mit Alkohol versetzter Lösung noch ganz sicher mit 1,30 Volt gelingt. Weitere, diese Grenzen einengende Versuche lehrten nun, dass die Spannung ohne Gefahr für die Güte der Abscheidung bis zu 1,38 Volt gesteigert werden kann. Man erhält demnach das Silber mit Sicherheit in tadelloser Form abgeschieden, wenn man die Lösung auf etwa 55 bis 60° erwärmt, mit 1 bis 2 ccm Salpetersäure (1,4) und 5 ccm Alkohol versetzt und die Badspannung konstant auf 1,35 bis 1,38 Volt hält.

Für die jetzt anzuführenden Beleganalysen würden gewogene Stücke eines Markstückes in je 2 ccm Salpetersäure (1,4) und etwas Wasser gelöst, auf etwa 150 ccm verdünnt, mit 5 ccm Alkohol versetzt, auf 55° erwärmt und mit 1,36 ± 0,01 Volt elektrolysiert. Die Resultate und die Beobachtungen während der Elektrolyse giebt die folgende Zusammenstellung.

Silbermünze.

Nr.	Münze angew. g	Silber gefund. g	*Ag* %	Differ. gegen 89,79	Stromstärken nach ... Stunden in Milliampère 0	1	2	3	4	5
41.	0,3161	0,2839	89,83	+0,04	45	30	20	10	0	0
42.	0,3540	0,3179	89,80	+0,01	35	35	—	5	0	0
43.	0,6555	0,5883	89,75	−0,04	60	40	40	20	10	0
44.	0,7981	0,7167	89,80	+0,01	60	50	50	25	10	5
45.	1,3380	1,2042	89,81	+0,02	70	70	40	10	0	0
46.	1,3836	1,2421	89,77	−0,02	110	100	95	50	0	0
		Mittel	89,79							

Das Aussehen aller Niederschläge war tadellos. Nr. 42 und 46 waren nach 6 Stunden fertig, Nr. 43 und 44 nach 7 Stunden, Nr. 41 und 45 nach 8 Stunden. Die anfangs vorhandene Silbermenge bestimmt demnach keineswegs die zur vollständigen Ausfällung erforderliche Zeit, weil die Stromstärken, also auch die abgeschiedenen Silbermengen, ungefähr im selben Verhältnis wachsen, wie die vorhandenen Silbermengen. Die angegebenen Stromstärken sind übrigens nur auf etwa 5 Milliampère genau. Man sieht aber doch deutlich, wie die Stromstärken in dem Maase zurückgehen, als sich das Bad an Silberionen erschöpft.

Was nun die Analysenresultate anbelangt, so stimmen dieselben mit dem allgemeinen Mittel 89,79 ganz vorzüglich überein. Dass dieses Mittel der Wahrheit sehr nahe kommt, zeigen zwei mit peinlichster Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen des Silbergehaltes derselben Münze, bei welchen das Silber als Chlorsilber gefällt und gewogen wurde:

1) 0,2706 g Münze gaben 0,3227 g $AgCl$ = 89,77 % *Ag*,
2) 0,1987 g „ „ 0,2371 g $AgCl$ = 89,79 % *Ag*,
Mittel 89,78 % *Ag*.

Die grössten Abweichungen der elektrolytischen Analysen entsprechen übrigens nur Gewichtsdifferenzen von 0,0003 g, die schon deshalb als ganz unbedeutend erscheinen, als auf die Wägungen und dergl. absichtlich nur die übliche, keine aussergewöhnliche Sorgfalt verwendet wurde. Die angeführten Beleganalysen sind übrigens nicht etwa ausgesuchte, sondern die einzigen, die von uns selbst ausgeführt wurden. Praktikanten des hiesigen Institutes haben aber den Nachweis geliefert, dass unter Einhaltung der von uns angegebenen Be-



dingungen die abgeschiedene Silbermenge auch 2 g betragen kann, ohne dass die Brauchbarkeit des Niederschlages Schaden leidet. — —

Warum, so wird nun aber mancher Leser fragen, sind mir denn aber so viele Silberbestimmungen an der Schwammkrankheit zu Grunde gegangen, die ich doch ganz nach der hier auch gegebenen Vorschrift in saurer, erwärmter Lösung mit einer Spannung zwischen 1,3 und 1,4 Volt ansetzte? Denn der Alkohol ist doch sichtlich nicht gerade nötig, wenn er auch die Reaktion durch Verhinderung der Superoxydbildung glatter macht. Nun, der Alkohol allein thut's freilich nicht, sondern die richtige Versuchsanordnung ist es, auf die es in erster Linie ankommt. In der Praxis wird wohl so ziemlich ausnahmslos so gearbeitet [1]), dass zur Herstellung der geforderten Badspannung von z. B. 1,35 Volt die vorhandene Klemmspannung von z. B. 1,95 Volt auf den gewünschten Betrag durch Einschiebung eines passenden Widerstandes in den Stromkreis herabgedrückt wird. Lässt man nun die Analyse ohne weitere Beaufsichtigung gehen, so muss sie verderben. Denn da der Durchgang der Elektricität durch die Zelle der Hauptsache nach nur durch die Abscheidung der Silberionen ermöglicht ist, so nimmt der Widerstand der Zelle für den Strom von 1,35 Volt Spannung rasch in dem Maasse zu, wie sich das Silber abscheidet. Bleibt nun der Vorschaltwiderstand ungeändert, so steigt die Badspannung nach bekannten Gesetzen mehr und mehr, überschreitet die kritische Grenze von etwa 1,40 Volt und die Schwammabscheidung ist da. Man müsste deshalb die Badspannung durch kontinuierliche Vergrösserung des Vorschaltwiderstandes auf der normalen Höhe halten, was zum wenigsten sehr lästig wäre, oder man wird besser, wie wir es gethan haben, von vornherein eine Klemmspannung von etwa 1,36 Volt ohne jeden Widerstand anwenden. —

[1]) Persönliche Nachfragen haben ergeben, dass das auch in Laboratorien geschieht, in welchen die Elektroanalyse als Spezialität betrieben wird.

Zum Schluss möchte ich (K.) noch kurz auf die Bildungsweise des hier mehr erwähnten Silbersuperoxydes eingehen. N. Revay [1]) hat zwar unlängst eine Ansicht über diese Bildung in sehr zuversichtlicher und bestimmter Form geäussert, ich halte aber seine Auffassung doch für unzutreffend. Die Gründe, welche gegen die von Revay gegebene Erklärung sprechen, sind übrigens so auf der Hand liegend, dass es wohl überflüssig ist, sie erst hier anzuführen. Ich fasse den Vorgang folgendermassen auf. Der Stromdurchgang kann an der Anode dadurch ermöglicht werden, dass entweder die Anionen NO_3' ihre Ladungen an die Anode abgeben, oder aber es können positive Elektricitätsmengen aus der Anode in den Elektrolyten übertreten, welche dazu dienen, die Kationen $Ag^{\cdot}$ zu $Ag^{\cdot\cdot}$ aufzuladen. In der nächsten Umgebung der Anode sind nun wegen des Auswanderns der Wasserstoffionen die Hydroxylionen relativ in grosser Menge vorhanden, es tritt deshalb, da die Base $Ag(OH_2)$ eine schwächere Base ist, Hydrolyse ein, und das schwer lösliche $Ag(OH_2)$ resp. sein Anhydrid AgO scheidet sich ab. Das Silbersuperoxyd entsteht also ganz genau so wie das Bleisuperoxyd im Akkumulator. Ich glaube übrigens auch nicht, dass man den Akkumulator als irreversibel ansehen muss, wenn man die Elbs'sche Entstehung des Bleisuperoxydes annimmt, denn die Vorgänge

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,(OH)' \rightarrow Pb\,(OH)_4 \text{ (gelöst)}$$

$$Pb\,(OH)_4 \text{ (gelöst)} \rightarrow Pb\,O_2 \text{ (fest)} + 2\,H_2O$$

verlaufen nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht, sind also auch umkehrbar.

Breslau, Februar 1898.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 314.



REPERTORIUM.

ELEKTROTHERMISCHE APPARATE.

Einen **Beitrag zum Studium der elektrischen Öfen** lieferten Gin und Leleux. Da der elektrische Lichtbogen einem gewöhnlichen Widerstand gleich erachtet werden kann, suchten sie die Natur dieses letzteren dadurch festzustellen, dass sie den Bogen beim Überschlagen in verschiedener Umgebung studierten. Der charakteristische Potentialabfall eines in einem gegebenen Medium überspringenden Bogens ist einfach auf den Widerstand der zwischen den Elektroden befindlichen gasförmigen Masse zurückzuführen und wird durch die Verdampfung der Elektroden oder der der Einwirkung des Lichtbogens unterworfenen Substanzen verursacht. Wenn der Bogen gar keine Wärme durch Ausstrahlung an das ihn umgebende Medium abgeben könnte (adiabatische Erhitzung), würde seine Temperatur mit dem Quadrat der Stromdichte und dem Verhältnis der

Resistivität der ihn umgebenden Atmosphäre zur spezifischen Wärme der letzteren pro Volumeinheit wachsen. Diesem praktisch nicht zu verwirklichenden Falle kommt man nahe, wenn man den Bogen in einem Medium von sehr schlechtem Wärmeleitungsvermögen überspringen lässt, wie es z. B. das zur Calciumcarbidfabrikation dienende Kohlekalkgemisch repräsentiert. Innerhalb dieses Gemisches erzeugt der Bogen unter Verflüchtigung von Dämpfen von Kalk, Calcium und Kohlenstoff eine Aushöhlung; dieselbe erweitert sich so lange, bis ein stationärer Zustand erreicht wird, wenn nämlich die entwickelte Hitze der in die Umgebung ausgestrahlten gleich ist. Nach Unterbrechung des Stromes findet man nach dem Erkalten die innere Wand der Aushöhlung mit einer Schicht von glänzendem, blasigem Graphit ausgekleidet, darauf folgt nach aussen eine Schicht von krystallisiertem Calciumcarbid und dann die unveränderte Kohlekalkmischung. Die Temperatur der unmittelbaren Umgebung des Lichtbogens muss also oberhalb der Dissoziationstemperatur des Calciumcarbids liegen, dessen Bildung erst in einer gewissen Entfernung vom Lichtbogen, wo die Temperatur schon etwas gesunken ist, erfolgen kann. — Bringt man während des Stromschlusses, wenn der stationäre Zustand eingetreten ist, ein Stückchen Calciumcarbid in die Aushöhlung, so schmilzt dieses sofort unter Entwicklung von Dämpfen, die aber kein Acetylen bilden, und man findet nachher einen Rückstand von Kohle in der Aushöhlung. Es scheint also, dass das eingeführte Carbid dissoziiert und nicht als solches verflüchtigt wird und dass die Dissoziationstemperatur des Carbids unterhalb der Verflüchtigungstemperatur des Kohlenstoffs liegt. — Die Tension des Bogens ändert sich mit der Natur des umgebenden Mediums. Wenn im Kohlekalkgemisch die Spannung nach Erreichung der stationären Temperatur 18 bis 20 Volt beträgt, kann sie unter gleichen Umständen in einem Gemisch von Kohle mit Manganoxyd bis auf 10 Volt heruntergehen. Im letzteren Falle ist die gebildete Aushöhlung viel umfangreicher. (Comptes rendus, 1898. I, **126**, 236.)

W.



METALLOIDE.

Zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrolytischem Wege. Von Dr. R. Hammerschmidt und Johann Hess. Obgleich die Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch elektrolytische Wasserzerlegung wegen der Reinheit der dabei erhaltenen Gase für gewisse technische Zwecke grosse Vorteile bietet, scheinen doch fast alle bisher hierzu vorgeschlagenen Apparate und Verfahren an solchen Mängeln zu leiden, dass sie keine Aufnahme in die Industrie gefunden haben. Eine Ausnahme hiervon bildet das Verfahren der Elektrizitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co., nach welchem in Hanau mit gutem Erfolge Sauerstoff im Grossen dargestellt wird. Es wird dabei Ätznatronlauge bei 60° C. elektrolysiert unter Benutzung unporöser Scheidewände; eine jede einzelne Zelle bildet mit der Elektrode ein bequem aushebbares Ganzes Die Apparate sind für eine normale Stromstärke von 200 Ampère bei 2,7 bis 2,8 Volt gebaut. Jedes Bad fasst 50 bis 60 l Ätznatronlauge. Die Temperatur wird durch die Stromwärme auf 60° erhalten. Zur Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff pro 24 Stunden sind 60 Kilowatt oder rund 90 effektive P. S. erforderlich. Die Kosten betragen:

I. Anlagekosten:

Dampfmaschinenanlage, betriebsfertig montiert	Mk. 25000
Dynamo- und Bäderanlage	„ 48000
Gebäudeanlage ca. 240 qm	„ 12000
	Mk. 85000

II. Tägliche Betriebskosten:

Kohlen für den Betrieb der Dampfmaschinen	Mk. 54
Öl-, Putz- und Schmiermaterial	„ 9
Löhne	„ 18
Reparaturen und Erneuerungen	„ 6
Amortisation der Anlagekosten	„ 14
10proz. Verzinsung der Anlage	„ 29
100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff kosten demnach	Mk. 130

Für eine geringere Erzeugung kosten bei vorhandenen Baulichkeiten und im Anschluss an eine bestehende Kraftanlage 1 cbm Sauerstoff bezw. 2 cbm Wasserstoff.

22 Pferdekraftstdn., beispielsweise zu 4 Pfg.	Mk. 0,88
Amortisation	„ 0,20
Reparaturen und Erneuerungen	„ 0,10
Wartung der Anlage ca.	„ 0,15
Kosten von 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff excl. Verzinsung	Mk. 1,33

Die elektrolytische Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff ist also wohlfeiler als der Ankauf der Gase in komprimiertem Zustande.

Auch wenn es sich nur um die Erzeugung von Wasserstoff allein handelt, ist das elektrolytische Verfahren rentabel, da der elektrolytische Wasserstoff incl. 10 Proz. Verzinsung der Anlagekosten Mk. 0,65 bis 0,80 pro cbm kostet, während die Kosten seiner chemischen Herstellung betragen:

3 ko Zink, à 40 Pfg.,	Mk. 1,20
6 ko konz. Schwefelsäure, à 15 Pfg.,	„ 0,90
	Mk. 2,10

Der nur aus Eisen und Hartgummi konstruierte Schuckert'sche Apparat ist absolut betriebssicher und erfordert ausser dem täglichen Nachfüllen von Wasser bezw. mitgerissener Lauge fast gar keine Wartung und Bedienung; ferner kann jede Elektrode und die dazu gehörige Vorrichtung zum Auffangen des Gases ohne Störung des Betriebs des Apparats ausgewechselt werden. (Chemiker-Zeitung 1898, **22**, 123.)

W.

AUS DEN BISHER EINGELAUFENEN VORLESUNGSVERZEICHNISSEN DER HOCHSCHULEN MIT DEUTSCHER UNTERRICHTSSPRACHE.

Freiberg (Bergakademie). **I. Studienjahr.** Papperitz: Höhere Mathematik I. Darstellende Geometrie. Algebra. Erhard: Physik. Winkler: Anorganische Chemie. Weisbach: Mineralogie. Krystallographisches Praktikum. Treptow: Allgemeine Bergbaukunde. Uhlich: Plan- und Risszeichnen. — **II. Studienjahr.** Papperitz: Höhere Mathematik II. Undeutsch: Mechanik. Treptow: Aufbereitungskunde. Beck: Geologie. Weisbach: Mineralogisches Praktikum. Erhard: Physikalisches Praktikum. Kolbeck: Lötrohrprobierkunde. Undeutsch: Maschinenzeichnen mit Entwerfen. — **III. Studienjahr.** Schertel: Allgemeine Hüttenkunde. Undeutsch: Maschinenlehre. Maschinenzeichnen mit Entwerfen. Friedrich: Berg- und hüttenmännische Rechnungswissenschaft. Winkler: Quantitative chemische Analyse. Uhlich: Geodäsie und Markscheidekunde I. Roch: Baukonstruktionslehre. Ledebur: Salinenkunde. — **IV. Studienjahr.** Ledebur: Allgemeine mechanisch-metallurgische Technologie. Spezielle mechanisch-metallurgische Technologie. Probierkunde. Eisenhüttenkunde. Brunck: Gasanalyse. Winkler: Chemische Technologie. Ehrhard: Feuerungskunde. Elektrotechnik. Roch: Entwerfen von Berg- und Hüttengebäuden.

Giessen (Universität). Wiener: Experimentalphysik I. Physikalisches Praktikum. Anleitung zu selbstständigen Arbeiten. Physikalisches Kolloquium. Scholl: Repetitorium der Physik. Berechnung physikalischer Aufgaben. Fromme: Elektromagnetische Theorie des Lichts. Übungen in mathematischer Physik. Naumann: Organische Experimentalchemie. Praktische Übungen im Laboratorium. Schön: Analytische Chemie. Elbs: Chemische Übungen und Untersuchungen. Elektrochemisches Praktikum. Organische Farbstoffe. Einführung in die anorganische Chemie. Brauns: Übungen im Bestimmen von Mineralien.

Graz (Technische Hochschule). **I. Studienjahr.** Stelzel: Mathematik. Emich: Organische Chemie. Rumpf: Mineralogie. Mineralogische Übungen. Mineralogische Übungen in der Sammlung. Reinitzer: Mikroskopierübungen. v. Kraft: Mechanische Technologie. — **II. Studienjahr.** Ettingshausen: Allgemeine und technische Physik. Emich: Organische Chemie I. Chemische Übungen im Laboratorium. v. Heider: Einführung in die Mikroskopie. Reinitzer: Gährungsphysiologie. — **III. Studienjahr.** Reinitzer: Chemische Technologie. Technologie der Kohlenhydrate. Übungen im Laboratorium. Agrikulturchemie. Buchner: Warenkunde. Rumpf: Geologische Übungen. v. Ettingshausen: Allgemeine Elektrotechnik. Ausgewählte Teile der Starkstromtechnik. Elektrotechnische Übungen. — **IV. Studienjahr.** Reinitzer: Chemische Technologie. Technologie der Kohlenhydrate. Agrikulturchemie. Praktische Übungen im Laboratorium. Sartory: Encyclopädie des Hochbaues. Emich: Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten. Streintz: Primäre und sekundäre Elemente.

Greifswald (Universität). Richarz: Experimentalphysik II. Elementar-mathematische Ergänzungen zur Experimentalphysik. Mathematische Wärmetheorie. Besprechungen über neue physikalische Arbeiten. Physikalische Übungen. Leitung selbständiger physikalischer Untersuchungen. Schreber: Potentialtheorie und ihre Anwendung auf Elektricität und Magnetismus. Holtz: Elektrotechnik. Physik der Erde. Limpricht: Chemie I. Chemisches Praktikum. Schwanert: Analytische Chemie. Ausgewählte Kapitel aus der technischen Chemie. Semmler: Über Alkaloide. Über Benzolderivate. Posner: Einführung in die elektrochemische Analyse. Kolloquium.

Halle-Wittenberg (Universität). Dorn: Experimentalphysik II. Physikalisches Laboratorium für Anfänger. Schmidt: Ausgewählte Kapitel der theoretischen Physik mit Übungen. Spektralanalyse mit Demonstrationen. Thermodynamik. Baumert: Einleitung in das Studium der Chemie. Erdmann: Allgemeine theoretische und physikalische Chemie. Atomlehre. Volhard: Organische Chemie. Die Titriermethoden. Vorländer: Chemie der Metalle. Doebner: Praktische Übungen im chemischen Laboratorium. Luedecke: Lötrohrpraktikum.

Hannover (Technische Hochschule). **I. Studienjahr.** Rodenberg: Darstellende Geometrie I. Friedrich: Freihandzeichnen. Troske: Grundzüge des Maschinenbaues. Rinne: Krystallographie für Chemiker. Grundzüge der Geologie. Dieterici: Physik. Seubert: Laboratorium der anorganischen Chemie. — **II. Studienjahr.** Meyer: Maschinenzeichnen. Kohlrausch: Grundzüge der Elektrotechnik. Ost: Technische Chemie II. Technisch-chemische Untersuchungsmethoden. Dieterici: Laboratorium der Physik. Seubert: Laboratorium der anorganischen Chemie. Behrend: Physikalische Chemie. Heim: Grundzüge der technischen Elektrolyse. — **III. Studienjahr.** Kohlrausch: Elektrotechnisches Laboratorium II. Theoretische Elektrotechnik II. Ost: Technisch-chemisches Laboratorium. Übungen in der Elektroanalyse. Heim: Elektrolytische Übungen. — **IV. Studienjahr.** Schaefer: Ausgewählte Kapitel des Gewerberechts. Fischer: Allgemeine Technologie. Troske: Fabrikanlagen. Ost: Laboratorium der technischen Chemie. Seubert: Anorganisches Laboratorium. Behrend: Laboratorium der organischen Chemie. Dieterici: Mechanische Wärmetheorie. Heim: Elektrolytische Übungen.

Heidelberg (Universität). Quincke: Experimentalphysik. Praktische Übungen. Physikalisches Praktikum. Lenard: Theoretische Physik. Precht: Demonstration physikalischer Messmethoden. Besprechung physikalischer Arbeiten der neuern Zeit. Curtius: Allgemeine Chemie. Praktische Übungen und Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen. Brühl: Anorganische Chemie. Praktische Übungen im chemischen Laboratorium. Kraft: Anorganische Chemie. Praktisch-chemische Arbeiten und Übungen. Horstmann: Physikal.-chemische Theorien. Thermochemie. Goldschmidt: Elektrochemie. Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Chemie der Pyridinderivate und der Alkaloide. Lötrohranalyse. Auwers: Synthetische Methoden der organischen Chemie. Gattermann: Chemie der Teerfarbstoffe. Jannasch: Titrier-Analyse. Dittrich: Chemisches Vollpraktikum. Knoevenagel: Chemische Technologie.

Innsbruck (Universität). Exner: Elektricität und Optik. Seminar für mathematische Physik. Radaković: Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre. Klemenčič: Experimentalphysik. Ausführlicher Unterricht einzelner Teile der Physik. Praktische Übungen. Hammerl: Elektrotechnik I. Czermak: Erdmagnetismus. Senhofer: Allgemeine Chemie. Praktische Übungen.

Jena (Universität). Knorr: Experimentalchemie. Chemisches Praktikum. Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten. Wolf: Elektrolyse und elektrolytisches Praktikum. Gaenge: Anwendungen der Spektralanalyse. Praktische Übungen. Winkelmann: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. Physikalische Spezialuntersuchungen. Schaefer: Experimentalphysik mit Übungen. Auerbach: Potentiallehre. Straubel: Thermodynamik.

Karlsruhe (Technische Hochschule). **I. Studienjahr.** Engler: Chemisches Laboratorium. Organische Experimentalphysik. Lehmann: Physik II. Futterer: Geologie. Geologische Übungen. Klein: Systematik und Biologie der Kryptogamen und Phanerogamen. Nüsslin: Zoologie II. Zootomischer Kursus. Lindner: Allgemeine Maschinenlehre. Maschinenkunde und Maschinenzeichnen. Dieckhoff: Analytische Chemie. — **II. Studienjahr.** Engler: Chemisches Laboratorium. Stereochemie. Bunte: Chemisch-technisches Laboratorium. Chemische Technologie I und II. Übungen in der technischen Analyse. Scholl: Theorie der Farbstoffe. Chemie der Benzolderivate II. Lehmann: Physikalisches Laboratorium. Klein: Mikroskopisches Praktikum. Lindner: Mechanische Technologie. — **III. Studienjahr.** Engler:



Chemisches Laboratorium. Stereochemie. Bunte: Chemisch-technisches Laboratorium. Chemische Technologie I und II. Übungen in der technischen Analyse. Kast: Methoden der technischen Analyse. Lindner: Mechanische Technologie. Schleiermacher: Physikalische Chemie. Haber: Chemische Technologie der Faserstoffe II. Chemie der Gase. Rupp: Chemische und mikroskopische Untersuchungen von Nahrungsmitteln. — **IV. Studienjahr.** Engler und Bunte: Selbstständige Untersuchungen im chemischen oder chemisch-technischen Institut.

Kiel (Universität). Ebert: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. Besprechung neuerer Arbeiten über Gasentladungen. Weber: Elektrodynamik. Physikalisches Kolloquium. Leitung ausgewählter physikalischer Untersuchungen. Claisen: Anorganische Experimentalchmie. Chemisches Praktikum. Biltz: Analytische Chemie. Stoehr: Grundzüge der organischen Chemie. Emmerling: Agrikulturchemie. Rügheimer: Über die Alkaloide. Chemisches Praktikum. Berend: Über organische Farbstoffe.

Leipzig (Universität). Wiedemann: Experimentalphysik. Physikalisches Praktikum. Wiedeburg: Allgemeine Energielehre. Physikalisches Kolloquium. Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Chemisches Praktikum. Physikalisch-chemisches Praktikum. Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten. Drude: Grundzüge der Elektrotechnik. Wislicenus: Anorganische Experimentalchemie. Ausgewählte Kapitel aus der Chemie der Pflanzen- und Tierstoffe. Chemisches Vollpraktikum. Weddige: Technische Chemie. Knoblauch: Grundzüge der mathematischen Chemie. Rassow: Chemie der Stickstoffderivate. Stobbe: Organische Chemie II. Beckmann: Organische Chemie und ihre Anwendung. Chemisches Praktikum. Euler: Analytische Chemie.

München (Technische Hochschule). Sohnke: Experimentalphysik II. Physikalisches Praktikum. Voit: Theorie der Elektricität und des Magnetismus. Elektrische Beleuchtung. Elektrotechnisches Praktikum. Edelmann: Elektrotechnisches Praktikum mit Vortrag. Heinke: Elektrische Arbeitsübertragung. Berechnungen und Konstruktionen der Wechselstromtechnik. v. Miller: Organische Chemie. Chemisches Praktikum. Eilner: Über Pyridin- und Chinolinderivate. Lipp: Analytische Chemie der Metalle und Metalloide. Brennmaterialien und Feuerungsanlagen. Übungen in der technischen Gasanalyse. Hofer: Elektrometallurgie. Industrielle Elektrochemie. Schultz: Chemische Technologie III. Übungen im chemisch-technischen Laboratorium. Lintner: Technologie und Warenkunde. Plöchl: Über die wichtigsten Vorkommnisse in der chemischen Tageslitteratur.

Münster (Akademie). Hittorf: Ausgewählte Teile der Lehre von der Elektricität. Salkowski: Organische Chemie II. Über Schwermetalle. Übungen im chemischen Laboratorium. Ketteler: Experimentalphysik I. Elemente der theoretischen Physik II. Physikalisches Praktikum. König: Übungen im agrikulturchemischen Laboratorium. Kassner: Organische Chemie. Ausgewählte Kapitel der chemischen Chemie.

Prag (Universität). Lecher: Experimentalphysik. Anleitung zu selbständigen Untersuchungen. Praktische Übungen. Ritter von Geitler: Mechanische Wärmetheorie. Jaumann: Physikalische Chemie. Anleitung zu selbständigen Untersuchungen. Goldschmidt: Organische Chemie. Anorganische Chemie. Chemische Übungen. Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen.

Strassburg (Universität). Braun: Experimentalphysik. Physikalische Übungen. Wissenschaftliche physikalische Arbeiten. Physikalisches Kolloquium. Cohn: Theoretisch-physikalische Übungen. Fittig: Allgemeine Experimentalchemie. Chemische Übungen und Untersuchungen. Cantor: Physikalische Chemie. Rose: Chemische Technologie der leichten Metalle. Analytische Chemie. Erlenmeyer: Über die wichtigsten synthetischen Methoden der organischen Chemie.

Stuttgart (Technische Hochschule). Studienplan für technische Chemiker. **I. Studienjahr.** Koch: Experimentalphysik. Hell: Allgemeine Experimentalchemie. Theoretische Chemie. Laboratorium für allgemeine Chemie. Kehrer: Analytische Chemie. v. Eck: Mineralogie und Geognosie. Klunzinger: Zoologie. — **II. Studienjahr.** Hell: Organische Chemie. Laboratorium für allgem. Chemie. Häussermann: Laboratorium für chemische Technologie. Technische Chemie. Berg: Maschinenkunde. Koch: Physikalische Übungen. v. Eck: Mineralogische Übungen. Geognostische Exkursionen. — **III. Studienjahr.** Häussermann: Metallurgie. Elektrochemie. Hell: Laboratorium für allgem. Chemie. Huber: Rechts- und Verwaltungskunde.

Stuttgart (Technische Hochschule). Studienplan für Hüttenleute. **I. Studienjahr.** Autenrieth: Technische Mechanik. Hell: Allgem. Experimentalchemie. Koch: Experimentalphysik. v. Eck: Mineralogie und Geognosie. Ernst: Maschinenzeichnen. Euting: Baukonstruktionen für Maschineningenieure und Chemiker. — **II. Studienjahr.** v. Eck: Geognostische Exkursionen. Mineralogische Übungen. Hammer: Praktische Geometrie I. Kehrer: Analytische Chemie. Laboratorium für allgemeine Chemie. Koch: Physikalische Übungen. Häussermann: Metallurgie. Elektrochemie. Ernst: Maschinenelemente. — **III. Studienjahr.** Häussermann: Technische Chemie. Laboratorium für chemische Technologie. Bach: Maschinenkonstruktionen. Berg: Pumpen. Huber: Rechts- und Verwaltungskunde.

Tübingen (Universität). Oberbeck: Experimentalphysik. Praktisch-physikalische Übungen. Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten. Waitz: Repetitorium der Experimentalphysik. Theoretische Optik. Übungen zur theoretischen Optik. Pechmann: Organische Experimentalchemie. Hüfner: Ausgewählte Kapitel der Chemie. Küster: Chemie der Kohlenhydrate. Repetitorium der Chemie. Kolloquium über neue chemische Litteratur. Bülow: Chemie der aromatischen Verbindungen. Buchner: Praktische Übungen im chemischen Laboratorium.



NEUE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Elementarer praktischer Leitfaden der Elektrotechnik. Von Oskar Hoppe, Professor für Mechanik und Maschinenwissenschaften an der Bergakademie Clausthal. Verlag von G. D. Bädeker, Essen. 1898.

Wir haben schon mehrfach Gelegenheit gehabt, beim Erscheinen früherer Arbeiten desselben Verfassers auf die Klarheit und Einfachheit seiner Ausführungen hinzuweisen, welche seiner Lehrmethode eine so anregende Wirkung verleihen. Er versteht es, mit den einfachsten Hilfsmitteln den neuesten Anschauungen, soweit sie sich mit den Grundsätzen der stofflichen Mechanik vereinbaren lassen, gerecht zu werden, und stets mit der lebendigen Praxis die innigste Fühlung zu behalten. Auch das jetzt vorliegende kleine Werk besitzt diese Vorzüge in hohem Maasse. Obwohl schon andere gute, kurz gefasste Lehrbücher der Elektrotechnik existieren, so wird es doch der eigenartigen Behandlung des Stoffes wegen seinen Platz recht wohl behaupten. Dem Elektrotechniker bietet es natürlich nicht genug; die übrigen Techniker, besonders des Berg- und Hüttenwesens, werden es aber gewiss bald schätzen lernen. B.

Der elektrische Widerstand der Metalle. Von C. Liebenow. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Preis 2,40 Mk.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist den verehrten Lesern unserer Zeitschrift schon aus der gleichnamigen



Abhandlung in den Heften 8 und 9 des vorliegenden Jahrganges bekannt, so dass wir auf den Inhalt derselben nicht mehr einzugehen brauchen. Wir benutzen aber die Gelegenheit, noch einmal ganz besonders auf diese interessante Abhandlung hinzuweisen. Sie enthält höchst beachtenswerte Beiträge zur Klärung unserer Kenntnisse über die Natur der Legierungen, und die Grundlagen für die Lösung der Frage der metallischen Leitung. B.

The Electrician Electrical Trades Directory and Handbook for 1898. Von George Tucker. Druck und Verlag von The Electrician Printing & Publishing Co., London. 16. Jahrgang. 1898. Preis 10 Sh.

Dieses nützliche Adress- und Nachschlagebuch enthält ausser zahlreichen wertvollen Nachrichten, sehr sorgfältig und übersichtlich durchgearbeitete Adresslisten von Personen und Firmen, welche mit der Elektrotechnik in Beziehung stehen. Die Listen sind zunächst nach Ländern (Grossbritannien, englische Kolonieen, Kontinent Europa, Asien, Afrika, Central- und Südamerika, Vereinigte Staaten) und unter diesen nach Namen und Sachen geordnet. Den Schluss bildet eine biographische Abteilung von Elektrotechnikern der Gegenwart. Wir brauchen auf den Nutzen derartiger Handbücher nicht noch besonders hinzuweisen. Wenn aber ein Adressbuch, wie wir uns durch zahlreiche Stichproben überzeugt haben, in jeder Beziehung so zuverlässig ist, wie das vorliegende, so wird der Wert desselben gewiss die allgemeinste Anerkennung finden. B.

Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen. Von Dr. O. Lehmann, Grossherz. Bad. Hofrat, Prof. der Physik an der techn. Hochschule in Karlsruhe. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. Preis 20,— Mk.

Der Herr Verfasser konnte auch bei dem gegenwärtigen Stande der Erkenntnis des Wesens dieser so allgemein interessierenden Erscheinungen im wesentlichen natürlich nur eine Übersicht über alles das geben, was wir mit Glimmen, Büschel, Funken, Lichtbogen, elektrischen Strahlen, Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen u. s. w. bezeichnen. Der etwa 36 Druckbogen starke Band enthält eine Fülle höchst wertvollen, durch vorzüglich ausgeführte, zum Teil farbige Illustrationen anschaulich dargestellten Beobachtungsmateriales, dessen Zusammenstellung und Sichtung gerade jetzt von einem grossen Interessentenkreise dankbar begrüsst werden wird. Ganz besondern Wert gewinnt das Werk durch die darin niedergelegten eigenen reichen Erfahrungen des Herrn Verfassers. B.

Periodisch erscheinende Werke.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljahresberichte. Herausgegeben von Dr. K. Kahle. Verlag von J. Springer, Berlin. 1898. — Vom Jahre 1897 liegt nun schon das dritte Heft vor. Dieses schnelle Erscheinen wird den Wert des ohnehin stets geschätzten Berichtes ganz wesentlich erhöhen. B.

Reichs-Chemiker-Kalender für 1898, herausgegeben von Dr. K. Hoffmann. Verlag von Ed. Baldamus, 1897. — Der Kalender ist in diesem Jahre in 2 Teilen zur Ausgabe gekommen. Der erste Teil, in Taschenbuchgrösse gebunden, enthält die postalischen Mitteilungen, die wichtigeren Tabellen und den Kalender. Das Format dieses Teiles ist dadurch so reduziert, dass ihn selbst zierlich gebaute Taschen nicht zu fürchten brauchen. Alles Übrige ist in den zweiten Teil verbannt, der trotz dieser Arbeitsteilung nicht an Umfang eingebüsst hat. B.

Neue Preislisten gingen uns von folgenden Firmen zu:

The European Weston Electrical Instrument Co., Berlin, über tragbare Normal-Messinstrumente, sowie über Instrumente zu Schalttafeln.

Voigt & Häffner, Frankfurt a. M.-Bockenheim. Ausschalter und Umschalter, Sicherungen, Licht, Armaturen, Regulatoren, Widerstände.



PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 5. März 1898:

Dobell, Elemente. Nr. 25036 von 1896 und Nr. 4442 von 1897.

Walker, Elemente. Nr. 5383 von 1897.

Eyles, Rapelye und Applegate, Bleicarbonat und Bleisulfat. Nr. 30242 von 1897.

Am 12. März 1898:

Keene, Calciumcarbid-Ofen. Nr. 6648 von von 1897.

Guise, Elektroplatierapparat. Nr. 6962 von 1897.

Bradley, Ofen. Nr. 27888 von 1897.

Browne und Kamperdyk, Akkumulator. Nr. 29710 von 1897.

Leede, Calciumcarbid. Nr. 32 von 1898.

Am 19. März 1898:

Gauzentes, Elemente. Nr. 13100 von 1896.

Am 26. März 1898:

Dobell, Elemente. Nr. 2272 von 1897.

Schanschieff, wirksame Masse für Akkumulatoren. Nr. 5826 von 1897.

Taylor, Cooke und Montgomery, Apparat zur Elektrolyse von Natriumchlorid und anderen Salzen. Nr. 6929 von 1897.

Marquand, Akkumulatoren. Nr. 7027 von 1897.

Vidal, Cyanide. Nr. 9215 von 1897.

Roberts, Ofen. Nr. 17609 von 1897.

Strecker, Elektroden. Nr. 26919 von 1897.

— unlösliche Salze. Nr. 26921 von 1897.

— unlösliche Oxyde. Nr. 26923 von 1897.

Hartenstein und Weber, Nutzbarmachung von Abfallprodukten metallurgischer Öfen. Nr. 224 von 1898.



Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 7. März 1898:

Smith u. Willis, Elektrodenplatte. S. 10416 vom 29. 5. 97. — Kl. 21.

Dessolle, Vorbereitung von Kathoden zur Herstellung polierter Metallblätter. D. 8398 von 11. 8. 97. — Kl. 48.

Am 17. März 1898:

Harris u. Holland, Elektrode. H. 18554 vom 5. 1. 97. — Kl. 21.

Bradley, elektrischer Ofen. B. 21718 vom 26. 11. 97. — Kl. 40.

Am 21. März 1898:

The Reflector Syndicate Limited, Kathode zur Herstellung von Hohlspiegeln. R. 11424 vom 23. 8. 97. — Kl. 48.

Am 24. März 1898:

Ullmann, Carbidpräparate. U. 1294 vom 11. 11. 97. — Kl. 26.

Mond, Abscheidung von Nickel aus Nickelcarbonyl. M. 14870 vom 14. 1. 98. — Kl. 40.

Am 28. März 1898:

Nernst, Erhitzungsvorrichtung des Glühkörpers an Glühlampen. N. 4206 vom 1. 10. 97. — Kl. 21.

Patenterteilungen.

Erteilt am 7. März 1898:

Dannert, Akkumulator. Nr. 97243 vom 14. 5. 97. — Kl. 21.

Marckwald, Gefäss für Akkumulatoren. Nr. 97283 vom 14. 7. 97. — Kl. 21.

Macdonald, Herstellung von Bleiweissfarben und Blei aus Schwefelblei. Nr. 97288 vom 8. 11. 96. — Kl. 40.

Am 14. März 1898:

Siemens & Halske, elektrischer Ofen. Nr. 97406 vom 21. 3. 97. — Kl. 40.

Am 21. März 1898:

Bary, Swiatsky u. Wettstein, Elektroden. Nr. 97454 vom 2. 7. 97. — Kl. 21.

Théryc, Element. Nr. 97539 vom 27. 1. 97. — Kl. 21.

Am 28. März 1898:

Kayser & Co., Schaltungsweise für Akkumulatoren. Nr. 97545 vom 10. 1. 97. — Kl. 21.

Bergmann, elektrischer Ofen. Nr. 97572 vom 9. 10. 97. — Kl. 40.

Patten, elektrisches Schmelzverfahren. Nr. 97608 vom 16. 2. 97. — Kl. 40.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 1. Februar 1898:

Hewes, Ofen. Nr. 598318.

Cruzen, Erhitzer. Nr. 598303.

Andreoli, Gold- und Silberfällung. Nr. 598193.

Höpfner, Apparat zur Zinkgewinnung. Nr. 598180.

Am 8. Februar 1898:

Brown, Element. Nr. 598556.

Saunders, Herstellung von Kohlekörpern. Nr. 598646.

Mc Elroy, Erhitzer. Nr. 598638 und 598640.

Wing, Herstellung von Graphit. Nr. 598549.

Woolfoord, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 598721.

Am 15. Februar 1898:

Raynaud, Aluminiumchlorid. Nr. 599111.

Mössner, Element. Nr. 598948.

Blumenberg, Überführung der potentiellen Energie des Kohlenstoffes in elektrische Energie. Nr. 599094.

Harris und Holland, Hülle für Akkumulatorelektroden. Nr. 598926.

Callendar, Apparat, um auf elektrischem Wege hohe Temperaturen zu messen. Nr. 598905.

Am 22. Februar 1898:

Shrewsbury und Dobell, Element. Nr. 599405.

Whittemore, Element. Nr. 599411.

Otto, Ozonapparat. Nr. 599455.

Crowdus, Akkumulator. Nr. 599315.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 575. Traumüller, Dr. Friedr., Professor am Nicolai-Gymnasium, Leipzig, Auenstrasse 8.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 634. Palmaer, Dr. W., Privatdozent an der Universität Upsala, Upsala.

„ 635. Krutwich, Dr. Jean, Professor, Lüttich, Belgien, Universität.

„ 636. Kunheim, Erich, i. Fa. Kunheim & Co., Berlin W., Dorotheenstrasse 19. 2.

Adressenänderungen.

Nr. 459. Loeb, jetzt: Bonn, Baumschuler Allee 18.

„ 341. Ockel, jetzt: Mannheim K 4, 14.

„ 114. Grohmann, jetzt: Ingenieur und Fabrikbesitzer, Wien VII, Siebensterngasse 14.

„ 19. Wilke, jetzt: Wimbledon (Surrey), England, 27 Park Road.

„ 453. Thiele, jetzt: Dresden, Winkelmannstrasse 27.

„ 443. Junkers, jetzt: Bosegraben 8.

„ 553. jetzt: Peters, Dr. Rudolf, Dresden-A., Elisenstrasse 72. 3.

„ 71. Arndt, jetzt: Hamburg, Gross Fontenay 2.

„ 576. Sehler, jetzt: Berlin C. 2., Stralauerstrasse 47.

„ 49. Müllendorf, jetzt: Berlin N.W., Turmstrasse 31.

„ 279. Wershoven, jetzt: Neumühl (Rheinland).

„ 335. Landolt, jetzt: Berlin N.W., Albrechtstrasse 14.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 20. 20. April 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

ELEKTROLYTISCHE REDUKTION VON ALDEHYDEN UND KETONEN.

Von Dr. *Hugo Kauffmann.*

n einer früheren Mitteilung konnte ich zeigen, dass bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung der Bisulfitverbindung des Benzaldehyds die beiden isomeren Hydrobenzoïne entstehen.[1]) Spätere Versuche haben nun ergeben, dass für die Zwecke der elektrolytischen Reduktion das Bisulfit ein ungeeignetes Lösungsmittel ist; denn in der Hauptsache wird die schweflige Säure reduziert, und nur ganz nebenbei finden noch andere Reduktionserscheinungen statt. Ich suchte daher das saure schwefligsaure Natron durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen und fand ein solches in der alkoholischen Natronlauge. Dieselbe zersetzt zwar schon an und für sich die Aldehyde oder Ketone; arbeitet man jedoch mit genügend starken Strömen, so ist die elektrolytische Reduktion schon beendet, bevor sich überhaupt grössere Mengen des Aldehyds oder Ketons zersetzt haben können; die Ausbeute ist dann trotz der schädlichen Wirkung der alkoholischen Natronlauge immer noch eine ganz gute.

Benzaldehyd, in alkoholischer Natronlauge aufgelöst, wird bei der Elektrolyse ziemlich leicht zu den beiden Hydrobenzoïnen reduziert. Andere Aldehyde und Ketone verhalten sich ähnlich. Michler's Keton $CO \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$ z. B. giebt das entsprechende, leicht kenntliche Benzhydrol $CH\,OH \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$; Acetophenon $C_6H_5\,CO\,CH_3$ liefert Acetophenonpinakon $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH)\,C(OH) < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$. Es ist nicht nötig, auf diese Verhältnisse einzugehen; wie leicht zu verstehen, übt das an der Kathode sich entladende *Na*-Ion denselben reduzierenden Einfluss wie etwa Natriummetall oder Natriumamalgam aus. Bei diesen Versuchen diente stets verdünnte Natronlauge als Anodenflüssigkeit; die Kathode bestand aus einem Streifen Blei, die Anode aus einem Stück Platinblech.

Eigentümlicherweise verläuft die Reduktion in saurer alkoholischer Lösung viel weniger glatt als in alkalischer. In meiner früheren Mitteilung habe ich angegeben, dass bei der Elektrolyse einer Emulsion von Benzaldehyd in saurem Wasser sich kein Hydrobenzoïn bilde. In angesäuertem Alkohol aufgelöst giebt nun zwar der Benzaldehyd Hydrobenzoïn; gleichzeitig entstehen aber grosse Mengen eines harzigen Körpers. Elektrolysiert man 300 ccm einer alkoholischen Flüssigkeit, welche 100 g Benz-

[1]) Diese Zeitschrift II, p. 365.

aldehyd, 40 g konz. H_2SO_4 und 40 ccm H_2O gelöst enthält, mit 1,5—2 Amp. etwa 16 Stunden lang, so findet man nach dieser Zeit in dem die Kathodenflüssigkeit enthaltenden Thoncylinder zwei Schichten vor, eine wässrige und eine ölige. (Die Anode war in verdünnte Schwefelsäure eingesenkt.) Die ölige Schicht wurde näher studiert. Sie wurde mit Bisulfit und dann mit Natronlauge behandelt, mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und darauf die mit $CaCl_2$ getrocknete, ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand schied beim Versetzen mit Benzol eine grössere Quantität einer Krystallmasse aus, welche sich als Hydrobenzoïn erwies. Da die benzolische Mutterlauge schwach nach Benzaldehyd roch, so wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Trotz mehrstündiger Behandlung verlor die Substanz ihren Geruch nicht, auch war im Destillat keine Spur Benzaldehyd nachzuweisen. Der harzige Rückstand wurde noch einer Anzahl weiterer Versuche unterworfen, ohne dass es jedoch gelang seine Natur festzustellen. Mit Brom behandelt liefert er beträchtliche Mengen Stilbenbromid und Benzil (wie Hydrobenzoïn), was dafür spricht, dass er immer noch Hydrobenzoïn einschliesst.[2]) Eine völlige Reinigung des Rückstandes, welcher sich auch in geringem Grade in alkalischer Lösung bildet, konnte bis jetzt nicht bewerkstelligt werden.

Auch bei anderen Aldehyden und Ketonen verläuft die Reduktion in saurer Lösung sehr oft viel weniger glatt als in alkalischer.

Ich habe versucht, die Elektrolyse auf Polyketone auszudehnen. Sehr schöne Resultate haben sich bei einem aromatischen α-Diketon, beim Benzil $C_6H_5\,CO\,CO\,C_6H_5$ ergeben.

Wegen der geringen Löslichkeit des Benzils in kaltem Alkohol muss die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur stattfinden. Dieselbe lässt sich in folgender Weise bequem ausführen. In ein starkwandiges Becherglas wird ein Thoncylinder eingesetzt, der das Becherglas beinahe vollständig ausfüllt. Der enge Raum, der zwischen Thoncylinder und Becherglas übrig bleibt, wird mit der Anodenflüssigkeit, verdünnter Natronlauge (5%ige), angefüllt. Das Ganze erwärmt man in einem Wasserbade auf 70—80° und giebt dann in das Innere des Thoncylinders 30 ccm $NaOH$ von 10% und eine siedend heisse Lösung von 10 g Benzil in 150 ccm Alkohol. Man elektrolysiert mit 2 bis 3 Amp., so dass die Temperatur anfänglich nicht sinkt. Unter ganz geringer Wasserstoffentwicklung verschwindet allmählich die rotviolette Färbung der alkoholischen Lösung. Nach einiger Zeit wächst der Widerstand der Zelle ganz beträchtlich; die Stromstärke wird allmählich geringer und die Zelle kühlt sich ab. Das Sinken der Temperatur ist bedeutungslos; ein Auskrystallisieren fester Stoffe aus der alkoholischen Lösung findet nicht statt, da die entstandenen Reduktionsprodukte in alkalischem Alkohol verhältnismässig leicht löslich sind. Nach 6 Stunden ist der Versuch beendet; man giesst den Inhalt der Thonzelle in ziemlich viel Wasser, und filtriert den sich ausscheidenden, festen weissen Körper ab. Im Filtrate kann Benzoësäure und Benzilsäure nachgewiesen werden. Der abfiltrierte Körper schmilzt bei etwa 190—200°; durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol lässt sich aus ihm eine Substanz isolieren, deren Zusammensetzung auf die Formel $C_{28}H_{26}O_4$ stimmt und daher als Benzoïnpinakon oder sym. Tetraphenylerythrit angesprochen werden kann:

	beob.	ber. für $C_{28}H_{26}O_4$
C . . .	78,63	78,87
H . . .	6,47	6,10

Die Ausbeute beträgt etwa 10% von der Menge des angewandten Benzils.

Der Tetraphenylerythrit bildet aus Alkohol feine, sich leicht verfilzende Nadeln, welche in allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser unlöslich sind. Nur Alkohol, der etwas Alkali enthält, nimmt grössere Mengen davon auf. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 235°; die Substanz zersetzt sich beim Schmelzen, wobei sich, wenn Luft Zutritt hat, neben anderen Körpern Benzil bildet.

Das durch Elektrolyse gewonnene Benzoïnpinakon unterscheidet sich von dem auf anderem Wege gewonnenen in einigen Punkten. Goldenberg[3]) giebt für dasselbe den Schmelzpunkt 208° an, Zincke[4]) 233°; über die Zersetzung beim Schmelzen der Substanz machen beide Forscher keine Angaben. Dass unserem Produkte wirklich die gegebene Konstitution zukommt, wird durch weiter unten zu beschreibende Versuche wahrscheinlich gemacht.

[2]) Vergl. K. Auwers, Ber. 24, p. 1778.

[3]) Lieb. Ann. 174, p. 332.

[4]) Lieb. Ann. 198, p. 152.



Bei der Elektrolyse des Benzils nach dem eben mitgeteilten Verfahren entstehen noch weitere Körper. Dampft man die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen der Tetraphenylerythrit auskrystallisierte, zur Hälfte ab, so erhält man ein Krystallgemenge, in welchem sich deutlich mehrere Körper erkennen lassen: feine Nadeln und derbe, rhomboëdrisch aussehende Krystalle. Die feinen Nadeln bestehen zum grösseren Teile aus Tetraphenylerythrit, zum kleineren aus Benzoïn. Die derben Krystalle sucht man mit einer Pincette heraus, krystallisiert sie aus Chloroform, in welchem sie in der Hitze leicht löslich sind, mehrmals um, wobei man immer wieder die sich derb ausscheidenden Krystalle von den anhaftenden feinen Nadeln befreit. Man erhält so schliesslich Krystalle vom Schmelzpunkte 175⁰, welche selbst beim längeren Erhitzen auf 180⁰ sich nicht zersetzen. Dieselben sind in organischen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als der Tetraphenylerythrit. Bei ihrer Verbrennung ergaben sich Zahlen, welche auf die Formel $C_{28}H_{26}O_3$ stimmen.

	beob.	ber. für $C_{28}H_{26}O_3$
C . . .	81,77	81,95
H . . .	6,47	6,34

Zur Aufklärung der Konstitution der beiden Produkte $C_{28}H_{26}O_4$ und $C_{28}H_{26}O_3$ wurden verschiedene Versuche unternommen. Der Körper $C_{28}H_{26}O_4$ ist das Benzoïnpinakon:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}HOH, \end{array}$$

wie aus folgenden Angaben unzweifelhaft hervorgeht.

1. Benzoïn $C_6H_5\,CO\,CH(OH)\,C_6H_5$ wurde unter genau den gleichen Bedingungen wie Benzil elektrolytisch reduziert. Das erhaltene Reaktionsprodukt zeigte dasselbe Verhalten und die gleiche Zusammensetzung wie die als Benzoïnpinakon angesprochene Verbindung:

	beob.	ber. für $C_{28}H_{26}O_4$
C . . .	78,61	78,87
H . . .	6,16	6,10

2. Erhitzt man den Körper $C_{28}H_{26}O_4$ im Vakuum auf 235—240⁰, so zersetzt er sich unter Wasserabspaltung. (Es entweicht wahrscheinlich gerade 1 Molekül Wasser, beob. 4,39%, ber. 4,48%). Unter den Zersetzungsprodukten befindet sich Benzoïn, welches aus der Schmelze in reinem Zustande dargestellt und analysiert worden ist. Die Zersetzung ist wohl als Pinakonspaltung aufzufassen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}HOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}O \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}HOH \end{array}$$

bei welcher wahrscheinlich das entstehende Hydrobenzoïn unter Wasserabspaltung sofort in sein Anhydrid übergeht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}HOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\,C\overset{H}{\diagdown} \\ C_6H_5\,C\underset{H}{\diagup} \end{array}\!O + H_2O.$$

3. Bei der Acetylierung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bildet sich unter intramolekularer Wasserabspaltung ein Diacetylderivat nach Art der Mannitane. Demselben dürfte folgende Formel zukommen:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\,CH \\ C_6H_5\,\dot{C}O\,CO\,CH_3 \\ C_6H_5\,\dot{C}O\,CO\,CH_3 \\ C_6H_5\,\dot{C}H \end{array}\right] O$$

Bei der Analyse ergaben sich die Zahlen:

	beob.	ber. für $C_{32}H_{28}O_5$
C . . .	77,98	78,05
H . . .	5,75	5,69

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 198⁰.

Für die Konstitution des zweiten aus Benzil entstehenden Körpers $C_{28}H_{26}O_3$ hat man die Auswahl zwischen den beiden Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}H \\ C_6H_5\,\dot{C}HOH \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\,CHOH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}\,OH \\ C_6H_5\,\dot{C}H_2. \end{array}$$

Die Formel I besitzt grössere Wahrscheinlichkeit, denn:

1. konnte eine Zersetzung der Substanz beim Erhitzen, also auch eine Pinakonspaltung nicht beobachtet werden, und

2. bildet sich bei der Behandlung mit Acetylchlorid unter intramolekularer Wasserabspaltung ein Monoacetylderivat, dessen Konstitution am ungezwungensten in folgender Weise anzunehmen ist:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5\,CH \\ C_6H_5\,\dot{C}O\,CO\,CH_3 \\ C_6H_5\,\dot{C}H \\ C_6H_5\,\dot{C}H \end{array}\right] O$$

Dieses Monoacetylderivat krystallisiert aus Alkohol in schmalen langen Prismen, welche bei 189⁰ schmelzen. Bei der Analyse wurde gefunden:

	beob.	ber. für $C_{30}H_{26}O_3$
C . . .	82,79	82,95
H . . .	6,12	5,99

Die Formel I vermag indessen die Bildung des Körpers $C_{28}H_{26}O_3$ nicht zu erklären. Die Formel II würde bei der Reduktion des Benzils die intermediäre Entstehung von Desoxybenzoïn $C_6H_5COCH_2C_6H_5$ verlangen; Desoxybenzoïn konnte jedoch unter den Reaktionsprodukten bis jetzt noch nicht nachgewiesen werden. Ebenso unentschieden ist es noch, ob der Körper $C_{28}H_{26}O_3$ sich auch unter den Reduktionsprodukten des Benzoïns vorfindet.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie.



BEITRAG ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYSE VON CHLORCALCIUM-LÖSUNGEN.

Von *H. Bischoff* und *F. Foerster*.

(Mitteilungen aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden).



Am Schlusse seiner schönen Untersuchungen über die elektrolytische Bildung von Chloraten bemerkt Oettel[1]), dass bei der Darstellung des chlorsauren Calciums sich ein wesentlich anderes Bild ergebe als bei der des chlorsauren Kaliums; dort wurden Stromausbeuten bis zu 87 v. H. erzielt, während sie hier 60 v. H. selten erheblich übersteigen. Seit der Veröffentlichung dieser Angabe sind 3 Jahre verflossen, ohne dass von Oettel genauere Mitteilungen über den genannten Punkt gemacht wurden. Wir hielten es daher für erlaubt, uns durch eigene Versuche ein Bild von dem Verlauf der elektrolytischen Entstehung des Calciumchlorats zu verschaffen, und dies umsomehr, als eine befriedigende Theorie der Vorgänge bei der elektrolytischen Bildung von Hypochloriten und Chloraten zur Zeit noch nicht vorhanden ist und auch noch nicht aufgestellt werden kann, ehe nicht möglichst vielseitige Beobachtungsreihen auf diesem Gebiete systematisch in hinreichendem Umfange durchgearbeitet sind. Es sollen deshalb auch jetzt lediglich einige bei der elektrolytischen Darstellung von Calciumchlorat aufgefundene Thatsachen mitgeteilt werden, ohne dass aus ihnen weitergehende theoretische Schlussfolgerungen gezogen würden.

Die Versuche wurden zunächst in einem kleinen etwa 550 ccm, fassenden Batteriebecher angestellt, welcher durch einen grossen Gummistopfen abgeschlossen war. Letzterer trug die Elektroden: ein grösseres, als Anode dienendes Platinblech von $4,3 \times 7,0 = 30,1$ qcm und ein kleineres, die Kathode bildendes Platinblech von $4,2 \times 5,0 = 21$ qcm. Ausserdem war ein Gasableitungsrohr durch den Stopfen geführt. Der in die Zelle gebrachte Elektrolyt bestand bei Versuch I aus 500 ccm einer neutralen Lösung von 147 g krystallisiertem Chlorcalcium. Bei dem zwecks eines Vergleiches durchgeführten Versuch II wurde eine alkalische Chlorkaliumlösung benutzt, wie sie Oettel meist anwandte, d. h. von 100 g KCl und 7,5 g KOH in 500 ccm, und wie sie in Bezug auf Chlor obiger Chlorcalciumlösung äquivalent ist. Die Lösungen wurden zur Aufrechterhaltung konstanter niedriger Temperatur in Eis gestellt; die angewandte Stromstärke betrug 2,7—2,8 Amp., d. h. die Anodenstromdichte war im Durchschnitt 9,1 Amp./qdm, die Kathodenstromdichte 13 Amp./qdm.

Ausser mit Strom- und Spannungsmesser wurde die Zersetzungszelle mit einem Kupfervoltameter und einem Knallgasvoltameter verbunden; die von letzterem entwickelten Gasmengen wurden mit den in der gleichen Zeit aus der Zelle austretenden verglichen. Die Ergebnisse der Gasanalysen sind in der von Oettel gewählten Weise verwertet worden, d. h. es wurde der Anteil der Stromarbeit berechnet, welcher an der Anode zur Bildung von Chlorsauerstoffsalzen führt, und davon der zur Reduktion des entstandenen Hypochlorits an der Kathode aufgewandte Anteil der Stromleistung abgezogen. Diese Differenz entspricht der wirklichen Stromausbeute an Chlorsauerstoffsalzen; der Rest der Stromarbeit diente zur Abscheidung der Bestandteile des Wassers im gasförmigen Zustande. Am Schlusse des Versuches wurden die in der Zelle befindlichen Lösungen mit arseniger Säure auf ihren

[1]) Diese Zeitschr. 1, 480.



Gehalt an Hypochlorit, mittels Eisenvitriol und Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat auf die Gesamtmenge des in Gestalt von Hypochlorit und Chlorat in ihnen vorhandenen Sauerstoffs untersucht und die gefundenen Beträge zur Bestimmung der mittleren Stromausbeute mit der im Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfermenge verglichen.

Versuch I.

147 g $CaCl_2 + 6\,H_2O = 74{,}3$ g $CaCl_2$ in 500 ccm.
Spannung 6,7 Volt.

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Strom-ausbeute	Reduktion	Wasser-zersetzung
2	86,9	2,5	10,6
3½	87,6	2,5	9,9
5½	87,3	1,5	11,2
7½	85,7	2,9	11,4
23	90,4	1,8	7,8
25½	88,2	1,4	10,4
28½	85,7	1,4	12,8

Der Versuch wurde nach 29 Stunden abgebrochen. Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:

99,0 g Cu entsprechend 25,0 g O.

In der Lösung befanden sich:

1,48 g O als Hypochlorit,
18,79 „ „ „ Chlorat.
20,27 g O = 81,1 % mittlere Stromausbeute.

Versuch II.

100 g KCl + 7,5 g KOH in 500 ccm.
Spannung 4,9 Volt.

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Strom-ausbeute	Reduktion	Wasser-zersetzung
1	61,9	17,3	20,8
4	53,6	19,9	26,5
5	50,9	19,8	29,3
7	56,1	18,6	25,3
22	58,4	12,0	29,6
25	55,1	15,9	29,0

Der Versuch wurde nach 25 Stunden abgebrochen. Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:

81,3 g Cu entsprechend 20,52 g O.

In der Lösung befanden sich:

0,19 g O als Hypochlorit,
10,53 „ „ „ Chlorat.
10,72 g O = 52,2 % mittlere Stromausbeute.

Diese Versuche bestätigen die von Oettel gemachte Angabe, insofern sie zeigen, dass bei Anwendung von Chlorcalciumlösungen ungleich bessere Stromausbeuten an Chlorat erzielt werden, als wenn man hierbei von alkalischen Chlorkaliumlösungen ausgeht. Der Unterschied zwischen beiden Fällen liegt, wie man sieht, darin, dass beim Chlorcalcium sowohl eine Verminderung der Werte für die Wasserzersetzung als auch derjenigen für die Reduktion eintritt. Der erstere Umstand beruht zum grossen Teil darauf, dass den Chlorkaliumlösungen freies Alkali zugesetzt war; neutrale Chlorkaliumlösungen zeigten bei den Versuchen von Oettel erheblich geringere Beträge für Wasserzersetzung als sie bei Versuch II beobachtet wurden. Es wird also vornehmlich die sehr starke Verminderung der Reduktionswirkung des Stromes bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen deren besonderes Verhalten verursachen.

Für diese Erscheinung konnten mehrfache Gründe in Betracht kommen: Es lag der Gedanke nahe, den in Rede stehenden Unterschied zwischen Chlorkalium und Chlorcalcium darin zu suchen, dass das entstehende Hypochlorit dort nur in die Ionen $\overset{+}{K}$ und $O\bar{C}l$ elektrolytisch sich dissociiert, während hier die Ionen $\overset{++}{Ca}$, $O\bar{C}l$ und $CaO\bar{C}l$ entstehen können, und in der verhältnismässig geringen Konzentration der $O\bar{C}l$-Ionen in Chlorcalciumlösungen die Ursache für die bei ihrer Elektrolyse verminderte Reduktionswirkung des Stromes zu erblicken. Ein Versuch mit Chlorbaryumlösung, welche in Hinsicht auf die Art der auftretenden Ionen der Chlorcalciumlösung entspricht, musste die Frage entscheiden.

Es wurde daher zunächst eine neutrale und den früher benutzten Chloridlösungen äquivalente Lösung von Chlorbaryum unter genau den oben erwähnten Bedingungen der Elektrolyse unterworfen, und dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Strom-ausbeute	Reduktion	Wasser-zersetzung
1	74,1	19,1	6,8
2	61,4	30,0	8,6
4½	40,6	52,8	6,6

Nun wurde der Lösung soviel Baryumhydrat zugesetzt, als 7,5 g Kalihydrat, der bei Versuch II benutzten Alkalimenge, entsprach. Es wurde nach 2 Stunden gefunden:

Stromausbeute	Reduktion	Wasserzersetzung
31,4	15,8	52,8.

Das Chlorbaryum unterscheidet sich also in seinem Verhalten bei der Elektrolyse seiner wässrigen Lösung ganz wesentlich vom Chlorcalcium, denn bei ihm macht sich gleich anfangs eine starke



Reduktionswirkung bemerkbar, steigt mit der Zeit noch sehr beträchtlich und geht auf Zusatz von Baryumhydrat erheblich zurück. Das Chlorbaryum reiht sich also in elektrochemischer Beziehung völlig dem Chlorkalium an.[1])

Man wird daher das nach dieser Richtung gesonderte Verhalten des Chlorcalciums auf eine andere als die oben erörterte Eigenschaft desselben zurückzuführen haben, und zwar auf eine solche, welche es sowohl vom Chlorkalium wie vom Chlorbaryum unterscheidet. Dabei fällt alsbald die grosse Schwerlöslichkeit des Calciumhydrates ins Auge, welches, an der Kathode entstehend, diese alsbald in dünner Schicht überzieht und ihre unmittelbare Berührung mit der Lösung so beeinträchtigt, dass die Reduktionswirkung an der Kathode in sehr engen Grenzen gehalten wird. Dass diese Deutung richtig ist, lehrt der Augenschein sowie die Thatsache, dass stets im Anfang der Elektrolyse der Chlorcalciumlösungen die Spannung an der Zelle um mehrere Zehntel-Volt wächst, um alsdann völlig konstant zu bleiben. In diesem Falle wird also durch den Vorgang selbst an den Kathoden ein der Reduktion des zunächst entstehenden Hypochlorits entgegenwirkendes Diaphragma geschaffen, wie es vielfach bei der technischen elektrolytischen Erzeugung von Chloraten aus Chloralkalien unter Überwindung mannigfacher Schwierigkeiten von vornherein in den Zersetzungszellen angebracht wird.

Der grösste Teil des an der Kathode entstehenden Calciumhydrats setzt sich mit dem an der Anode frei werdenden Chlor zu Hypochlorit bezw. Chlorat um; eine nicht unerhebliche Menge desselben fällt aber von der Kathode stetig herab und sammelt sich auf dem Boden der Zersetzungszelle. Bei Versuch I wurden so etwa 4 g Calciumhydrat gewonnen, während von den angewandten 74,3 g $Ca\,Cl_2$ 22,6 g d. h. 30 v. H. in Chlorat verwandelt wurden. Man sollte erwarten, dass die dem Calciumhydrat entsprechende Menge von freiem Chlor aus der Zelle entwichen sei. Jedoch nur ganz zu Anfang tritt freies Chlor bei dem Vorgange auf; sehr bald entweicht statt seiner grösstenteils unterchlorige Säure, wie der Geruch beweist und der Umstand, dass das Wasser in der von den Gasen durchströmten pneumatischen Wanne völlig farblos bleibt. Zur Bindung der sich entwickelnden unterchlorigen Säure wurde bei Versuch I verdünnte Natronlauge vorgelegt. Diese enthielt am Schluss des Versuchs 0,15 g Sauerstoff als Hypochlorit, wodurch die mittlere Stromausbeute bei Versuch I auf 81,7 v. H. steigt. Der Zellinhalt roch nach Schluss der Elektrolyse äusserst heftig nach unterchloriger Säure, trotz der reichlichen Gegenwart von freiem Calciumhydrat.

Das Calciumhypochlorit erleidet also sehr leicht hydrolytische Spaltung in freie Basis und Säure, ganz so wie man das z. B. vom entsprechenden Quecksilbersalz oder Zinksalz längst weiss. Auch die Hypochlorite von Kalium und Natrium dürften diese Eigenschaft nicht entbehren. Man sieht ein, dass elektrolytisch aus neutralen Lösungen hergestellte Bleichflüssigkeiten mehr freie unterchlorige Säure enthalten werden als die auf gewöhnlichem Wege bei Gegenwart überschüssigen Alkalis erzeugten Hypochloritlösungen von gleichem Oxydationswert. Vielleicht hängt hiermit die von Schoop[1]) erwähnte Thatsache zusammen, dass frisch hergestellte, elektrolytisch gewonnene Bleichflüssigkeiten eine ungleich energischere Wirkung auf Farbstoffe aller Art ausüben als Chlorkalklösungen von gleichem Gehalt an wirksamem Chlor.

Der Umstand, dass bei Versuch I eine neutrale Chlorcalciumlösung der Elektrolyse unterworfen wurde, bringt es mit sich, dass neben Chlorat nicht unerhebliche Mengen von Perchlorat entstehen. Diese liessen sich nachweisen, als 5 g des aus der Lösung durch Chlorkalium abgeschiedenen Salzes mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht und der Salzrückstand mit wenig Wasser aufgenommen wurde; es blieben dabei etwa 0,1 g Kaliumperchlorat ungelöst. Da der Sauerstoffgehalt überchlorsaurer Salze bei dem benutzten Titrationsverfahren mit Eisenvitriol nicht mit bestimmt wird, ist die bei Versuch I in der Lösung gefundene Menge von gebundenem Sauerstoff und damit die angegebene mittlere Stromausbeute zu niedrig und deshalb nicht ganz in Übereinstimmung mit den gasanalytisch gefundenen Werten.

Um die Frage zu entscheiden, welches die für die Erzielung guter Stromausbeuten an Chlorat günstigste Stromdichte und die zweckmässigste Lösungskonzentration sei, wurden die folgenden Versuche angestellt, bei denen die angewandten Lösungen in einem kleinen, 100 ccm fassenden Standcylinder der Elektrolyse zwischen zwei gleichen,

[1]) Vergl. auch die Patentschrift D. R. P. Nr. 89844 der Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co.

[1]) Diese Zeitschrift 2, 210.



je 12 qcm grossen Platinblechen unterworfen wurden. Die Anordnung war im wesentlichen die oben getroffene, nur wurde das Kupfervoltameter fortgelassen und die Zelle durch Einstellen in Wasser von Zimmertemperatur auf 20⁰—25⁰ gehalten.

In der folgenden Übersicht bedeutet von den drei Zahlen in jedem Fach die linke die gasanalytisch ermittelte Stromausbeute, die rechts oben stehende den zur Reduktion, die rechts unten befindliche den zur Wasserzersetzung benutzten Anteil der Stromarbeit.

1. Stromdichte 20 Amp./qdm.

Konzentration der Lösung		25 g $CaCl_2$ in 100 ccm	12,5 g $CaCl_2$ in 100 ccm	5 g $CaCl_2$ in 100 ccm
Spannung		4,9 Volt	5,1 Volt	
Zeit nach Beginn des Versuchs	15 Minuten	90,7 (2,8 / 6,5)	81,8 (10,3 / 8,9)	58,8 (30,4 / 10,8)
	30 Minuten	85,9 (3,4 / 10,7)	78,1 (11,2 / 10,7)	61,7 (25,9 / 12,3)
	45 Minuten	79,8 (3,4 / 16,7)	72,5 (13,0 / 14,5)	64,9 (20,2 / 14,9)
	60 Minuten	77,4 (3,2 / 19,4)	70,1 (11,6 / 18,2)	62,7 (21,1 / 16,2)
Am Schluss des Versuchs in der Lösung vorhand. Hypochloritsauerstoff		0,62 g	0,51 g	0,176 g

2. Stromdichte 10 Amp./qdm.

Konzentration der Lösung		25 g $CaCl_2$ in 100 ccm	12,5 g $CaCl_2$ in 100 ccm	5 g $CaCl_2$ in 100 ccm
Spannung		4,0 Volt	4,6 Volt	5,0 Volt
Zeit nach Beginn des Versuchs	30 Minuten	82,9 (9,1 / 8,0)	86,9 (8,5 / 4,5)	48,8 (43,9 / 7,3)
	60 Minuten	89,0 (3,2 / 7,8)	71,7 (15,7 / 12,6)	42,6 (48,0 / 9,4)
	90 Minuten	84,0 (6,1 / 9,9)	70,1 (16,2 / 13,7)	43,2 (47,0 / 9,8)
	120 Minuten	81,1 (6,4 / 12,5)	69,0 (15,1 / 15,8)	43,0 (46,8 / 10,2)
Am Schluss des Versuchs in der Lösung vorhand. Hypochloritsauerstoff		0,33 g	0,33 g	0,204 g

Nach diesen Versuchen fällt bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen von gewöhnlicher Temperatur die Stromausbeute sowohl mit der Konzentration des Elektrolyten als auch mit der Stromdichte stark ab. Wie man sieht, ist aber dieses Verhalten im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass unter den genannten Bedingungen die Reduktionswirkung des Stromes sehr bedeutende Beträge erreicht, vermutlich zum grossen Teil deshalb, weil dabei die Verhältnisse für die Ausbildung eines hinreichend schützenden Diaphragmas an der Kathode ungünstigere werden.

3. Stromdichte 5 Amp./qdm.

Konzentration der Lösung		12,5 g in 100 ccm
Spannung		3,6 Volt
Zeit nach Beginn des Versuchs	30 Minuten	55,8 (38,4 / 5,8)
	60 Minuten	54,8 (39,4 / 5,8)
	90 Minuten	50,2 (40,8 / 9,0)
Am Schluss des Versuchs in der Lösung vorhandener Hypochloritsauerstoff		0,13 g

Die Werte für Wasserzersetzung sind verhältnismässig wenig veränderlich mit der Konzentration und auch mit der Stromdichte; mit letzterer nehmen sie ab, wie man sieht.

Man wird daher für die elektrolytische Darstellung von Calciumchlorat zweckmässig Lösungen von mindestens 10% Chlorcalciumgehalt, womöglich aber von erheblich höherer Konzentration, anwenden und mit einer Anodenstromdichte von etwa 10 Amp./qdm und einer mindestens doppelt so grossen Kathodenstromdichte arbeiten.

Den neutralen Chlorkaliumlösungen gleichen diejenigen des Chlorcalciums in ihrem Verhalten bei der Elektrolyse darin völlig, dass auch bei ihnen aus dem an der Kathode frei werdenden Hydroxyd und dem von der Anode kommenden Chlor als erstes Produkt Hypochlorit entsteht, während Chlorat erst an zweiter Stelle sich bildet. Das erstere Salz ist es offenbar auch hier ganz allein, welches der Reduktionswirkung des Stromes unterliegt.

Bemerkenswert ist bei obigen Versuchen der Umstand, dass für den gleichen Versuch bei höherer Konzentration und Stromdichte die Stromausbeuten stetig abnehmen, während bei Versuch I eine recht grosse Beständigkeit dieser Grösse hervortritt. Es dürfte dieses Verhalten auf die geringen Mengen von Lösung zurückzuführen sein, mit denen bei den vorstehenden Versuchen gearbeitet wurde, und bei denen Konzentrations- und Temperaturänderungen sich viel bemerklicher machen als bei dem mit grösseren Lösungsmengen durchgeführten Versuch I.

Bisher ist nicht eingehender des Umstandes gedacht worden, dass infolge der Abscheidung von

Calciumhydrat an der Kathode und des dadurch bedingten Auftretens eines nicht unerheblichen Übergangswiderstandes bei Versuch I eine beträchtlich höhere Spannung zur Erzielung einer bestimmten Stromdichte verbraucht wurde als bei Versuch II; die Spannung am Bade betrug dort 6,7 Volt, hier 4,9 Volt. Bezieht man die Ausbeuten an Chlorat auf die angewandte elektrische Energie, so erscheint die Benutzung des Chlorcalciums zur elektrolytischen Chloraterzeugung nicht mehr so vorteilhaft wie anfänglich. Man kann dieser Schwierigkeit jedoch durch Anwendung von erhitzten Chlorcalciumlösungen bei der Elektrolyse begegnen.

Im Folgenden sind die Ergebnisse zweier, ganz ähnlich wie die Versuche I und II, aber bei 50° ausgeführter, paralleler Beobachtungsreihen zusammengestellt:

Versuch III.

147 g $CaCl_2 + 6\,H_2O$ = 74,3 g $CaCl_2$ in 500 ccm.
Spannung 4,55 Volt.

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Strom-ausbeute	Reduktion	Wasser-zersetzung
1½	84,4	9,3	6,3
2	86,8	7,7	5,5
4½	85,3	9,8	5,0
6¼	84,1	10,8	5,2
23	79,1	13,5	7,4
25	81,1	11,4	7,5
28½	81,6	11,8	6,7

Der Versuch wurde nach 29 Stunden abgebrochen; ausgeschieden waren im Kupfervoltameter

94,2 g *Cu* entsprechend 23,77 g *O*.

In der Lösung befanden sich

0,212 g *O* als Hypochlorit,
17,871 „ „ „ Chlorat;
hierzu kommen 0,133 „ „ „ Hypochlorit im vorgelegten Wasser.

18,216 g *O* = 76,6% mittl. Stromausbeute.

Versuch IV.

100 g KCl + 7,5 g KOH in 500 ccm.
Spannung 4,3 Volt.

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Strom-ausbeute	Reduktion	Wasser-zersetzung
1½	58,8	6,7	34,5
3½	57,8	6,3	35,9
6	61,3	5,8	32,9
22	58,6	6,3	35,1
23	58,9	6,4	34,7

Der Versuch wurde nun abgebrochen. Im Kupfervoltameter waren abgeschieden:

77,0 g *Cu* entsprechend 19,43 g *O*.

In der Lösung befanden sich:

0,013 g *O* als Hypochlorit,
10,687 „ „ „ Chlorat.

10,700 g *O* = 55,1% mittlere Stromausbeute.

Es gelingt also, wie man sieht, durch eine geeignete Steigerung der Temperatur auch für eine Chlorcalciumlösung die Spannung an der Zelle dem Betrage nahezubringen, welcher für eine alkalische, in Bezug auf Chlor jener äquivalente Chlorkaliumlösung zur elektrolytischen Zersetzung unter sonst gleichen Bedingungen erforderlich ist. Dabei geht freilich die Stromausbeute an Calciumchlorat gegenüber den bei niederer Temperatur gefundenen Werten ein wenig herunter, indem der Betrag der Reduktionswirkung des Stromes ansteigt. Immerhin ist dieser nicht sehr beträchtlich; es bildet sich auch hier an der Kathode ein wirksames Diaphragma aus, welches dabei aber scheinbar so dünn ist, dass es keinen die Spannung erheblich erhöhenden Übergangswiderstand veranlasst.

Der auf Wasserzersetzung entfallende Anteil der Stromarbeit ist bei 50° geringer als bei 0°, so dass die Stromausbeute in dieser Hinsicht durch Temperaturerhöhung eine Steigerung erfährt.

Bei Versuch III zeigte sich die Menge abgeschiedenen Calciumhydrats gegenüber Versuch I sehr erheblich vermindert; sie betrug nur 1,1 g. Hand in Hand damit geht die starke Abnahme des Hypochlorits in der Lösung; nicht unerhebliche Mengen von unterchloriger Säure verflüchtigten sich freilich im Laufe des Versuchs. Das aus der Lösung abgeschiedene Kaliumchlorat erwies sich als völlig rein und frei von Perchlorat, wie es ja auch nach den Versuchen des einen von uns über die elektrolytische Bildung von überchlorsauren Salzen [1]) nicht anders zu erwarten war.

Da somit bei Versuch III die mangelhafte Übereinstimmung zwischen dem auf gasanalytischem und dem auf titrimetrischem Wege ermittelten Werte der Stromausbeute nicht völlig aufgeklärt werden konnte, wurde ein neuer Versuch angesetzt, bei welchem gleichzeitig geprüft werden sollte, ob eine Erhöhung der Kathodenstromdichte sowie der Lösungskonzentration auch bei 50°, ähnlich wie bei gewöhnlicher Temperatur, die Ausbeute zu steigern ver-

[1]) Diese Zeitschrift 4, 386.



mag. Es wurden in die oben erwähnte grössere Zersetzungszelle 500 ccm einer Lösung von 111 g (d. h. 1 Grammmolekel) $Ca\,Cl_2$ gebracht. Als Anode diente das bei den Versuchen I bis IV benutzte Platinblech von 30 qcm Grösse; als Kathoden wurden zwei Nickelbleche von je 12 qcm Grösse zu beiden Seiten parallel zur Anode angebracht. Die Stromstärke betrug 4,4—5,0 Amp., d. h. die Anodenstromdichte 7—8 Amp./qdm, die Kathodenstromdichte 18—20 Amp./qdm. Die Spannung belief sich auf 5,2—5,9 Volt. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe wie bei den Versuchen I—IV. Die erhaltenen Beobachtungswerte finden sich in folgender Übersicht:

Versuch V.

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Stromausbeute	Reduktion	Wasserzersetzung	g Sauerstoff als Hypochlorit in 1 ccm der Lösung	g Sauerstoff als Chlorat in 1 ccm der Lösung
1/2	94,3	0,5	5,2	0,00157	0,00328
3/4	91,7	0,9	7,4		
6 1/2	89,4	3,1	7,4	0,00196	0,0149
20	90,2	3,0	6,8	0,00141	0,0539
24	91,5	0,7	7,8	0,00122	0,0668
31	89,0	2,0	8,9	0,00122	0,0863

Am Schluss dieser Versuchsreihe betrug das Volumen der Lösung 450 ccm; es waren also in ihr enthalten:

0,55 g O als Hypochlorit,
38,28 „ „ „ Chlorat.
38,83 g O gebunden.

Im Kupfervoltameter waren 175,5 g Cu abgeschieden, welchen 44,3 g O entsprechen. Mithin ergiebt sich auf diesem Wege eine mittlere Stromausbeute von 87,7 %; der noch vorhandene geringe Unterschied gegen die gasanalytisch bestimmten Werte dürfte in der Verflüchtigung von unterchloriger Säure ausreichend begründet sein.

Der Versuch wurde nach 31 Stunden unterbrochen, und jetzt die Nickelkathoden durch gleich grosse Platinkathoden ersetzt. Hierauf wurde die Elektrolyse mit 375 ccm der Lösung noch 27 Stunden fortgesetzt. Es wurden in dieser Zeit folgende Beobachtungen gemacht:

Zeit nach Beginn des Versuchs in Stunden	Stromausbeute	Reduktion	Wasserzersetzung	g Sauerstoff als Hypochlorit in 1 ccm der Lösung	g Sauerstoff als Chlorat in 1 ccm der Lösung
1	69,1	15,2	15,7	0,0035	
5				0,0032	0,0973
16				0,0024	0,1177

Am Schluss des Versuchs waren in der Lösung, deren Volumen jetzt 345 ccm betrug, enthalten:

0,23 g O als Hypochlorit,
52,89 „ „ „ Chlorat.
53,12 g O in Chlorsauerstoffsalzen.

Es waren also, da von der ursprünglichen Lösung, wie erwähnt, nur 375 ccm zu diesem zweiten Teil des Versuchs Verwendung fanden, 20,94 g wirksamer Sauerstoff zu dem vorher gewonnenen hinzugekommen. Da gleichzeitig 130,7 g Kupfer im Kupfervoltameter abgeschieden wurden, welchen 32,98 g O entsprechen, so betrug die mittlere Stromausbeute im zweiten Abschnitt des Versuchs 63,5 %. Wie weit dabei die Umsetzung des Chlorids fortschritt, ergab eine Bestimmung des noch als Chlorid in der Lösung enthaltenen Chlors. Es waren nämlich am Schluss des Versuchs vom Gesamtchlor in der Lösung vorhanden:

75,4 % als Chlorat,
1,0 „ „ Hypochlorit,
23,6 „ „ Chlorid.

Es gelingt also, bei 50° sehr erhebliche Mengen von Calciumchlorid in Chlorat überzuführen, ohne dass die Stromausbeute allzu niedrige Werte erhält. Sie war sogar anfangs eine sehr gute bei der für unseren Versuch gewählten Lösungskonzentration und Kathodenstromdichte. Auffallend ist dabei der plötzliche starke Rückgang der Stromausbeute und das Emporschnellen des Reduktionswertes nach Austausch der Nickelkathoden gegen solche aus Platin. Hand in Hand damit geht ein Ansteigen der Hypochloritmengen in der Lösung sowie der Zahl für „Wasserzersetzung“. Eine Deutung dieser Erscheinungen können wir zur Zeit nicht geben.

Unsere Versuche machen nicht den Anspruch, die Vorgänge bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen erschöpfend zu behandeln; sie zeigen aber, dass diese, wie nicht anders zu erwarten, theoretisch unter den gleichen Gesichtspunkten betrachtet werden dürfen wie die Erscheinungen bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen. Freilich werden die in Rede stehenden Thatsachen, soweit es sich um die Vorgänge an der Kathode handelt, bei einer Theorie der elektrolytischen Entstehung von Hypochloriten und Chloraten erst in zweiter Linie in Betracht zu ziehen sein; denn auch die Ausbildung des Diaphragmas von Calciumhydrat an der Kathode wird in hohem Maasse durch die wechselnden Versuchsbedingungen erleichtert oder erschwert. Die Natur dieser Beeinflussungen näher

festzustellen, haben wir nicht unternommen, eine solche Untersuchung wäre aber von Wichtigkeit für den Fall, dass die elektrochemische Darstellung von Calciumchlorat technisch durchgeführt werden sollte. Dass dieser Prozess eine Beachtung seitens der Technik wohl verdient, zeigen die vorstehenden Darlegungen.

Diese sollen jedoch nicht geschlossen werden, ohne dass wir uns über die Art der Ausführung der von uns vorgenommenen Gasanalysen aussprechen. Bei ihnen handelte es sich ja ausschliesslich um die Untersuchung von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen. Man kann diese mit Hilfe der Phosphorpipette analysieren, jedoch zweckmässig nur dann, wenn sie sehr wenig Sauerstoff enthalten. Anderenfalls beobachtet man oft, dass sich die Phosphorpipette während der Absorption des Sauerstoffs erhitzt, jedenfalls infolge von teilweiser Vereinigung der Bestandteile des Wassers. Hat man es mit Gasgemischen zu thun, welche der Zusammensetzung des Knallgases nahekommen, so können recht unliebsame Verpuffungserscheinungen eintreten. In allen solchen Fällen thut man gut, statt der Phosphorpipette die von Hempel[1]) für die Absorption des Sauerstoffs empfohlene Kupferpipette anzuwenden. Die Füllung derselben besteht aus einer Anzahl von Kupferdrahtröllchen, welche mit verdünnter Salpetersäure zuvor angeätzt waren. Sie sind bedeckt von einer Lösung, welche durch Vermischen von

1 Raumteil gesättigter Lösung des käuflichen Ammoniumkarbonats,
1/2 „ Ammoniak vom spez. Gew. 0,93,
1/2 „ Wasser

hergestellt ist. Das zu untersuchende Gas wird in die Pipette übergetrieben und ohne Umschütteln 5 Minuten lang in ihr stehen gelassen. Dieses Verfahren ergab für Knallgas stets hinreichend genau den zu erwartenden Sauerstoffgehalt und lieferte für dasselbe Gasgemisch immer gut untereinander stimmende Werte.

Dresden, 8. April 1898.

[1]) Gasanalytische Methoden. 2. Aufl. S. 124.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die Elektrolyse von β-Methylglycidsäure und β-Methylglycerinsäure. Von L. Pisarjewsky. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **29**, 338 (1897). Diese Säuren wurden in Gestalt ihrer Kalisalze der Elektrolyse unterworfen. Die entwickelten Gase bestanden hauptsächlich aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff (CO_2 etwa 75 %, $CO = 15$ %, $O_2 = 10$ % aus der ersten Säure, $CO_2 = 43$ %, $CO = 38$, $O_2 = 19$ % aus der zweiten). In der Flüssigkeit wurden Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure gefunden; in dem ersten Fall überwog das Formaldehyd, in dem zweiten die Essigsäure. In beiden Fällen entstand eine kleine Menge eines Stoffes, der sauer reagierte, mit $BaCO_3$ ein Salz bildete, und Fehling'sche Lösung reduzierte, der aber nicht näher identifiziert werden konnte. B. B. T.

Über den elektrolytischen Zustand einiger Salze in Methylalkohol. Zelinsky und Kapriwin. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **28**, 415 (1896). Die Verf. haben die Leitfähigkeit verschiedener Salze in Methylalkohol und in Wasser bei derselben Temperatur und derselben Verdünnung gemessen, es zeigte sich folgendes:

1. KI und KBr besitzen in CH_3OH grosse Leitfähigkeit, welche sich nur um 28,79 % für das erste und um 33,49 % für das zweite von der Leitfähigkeit in Wasser unterscheidet (Mol. Vol. = 512 Liter). Zusatz von 2 % (Vol.) Wasser zu CH_3OH erniedrigt die Leitfähigkeit um 4,64 % resp. 7,06 %; auch wird die Leitfähigkeit in wässeriger Lösung um 1,67 % resp. 4,56 % durch Zusatz von 2 % CH_3OH erniedrigt (V. = 512).

2. Die vierfach substituierten Ammonium-Halogensalze zeigen fast dieselbe Leitfähigkeit in CH_3OH wie in Wasser, nur leiten die wässrigen Lösungen bei kleinerer Verdünnung etwas besser als die alkoholischen.

3. Fast dasselbe wurde bei Äthylmethylamin beobachtet, dessen Nitrat merklich besser als das Chlorid leitet.

4. Hydroxylamin in wässriger Lösung scheint bei grösserer Verdünnung in Säure und Basis zu zerfallen (rasches Ansteigen von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ zweifacher Verdünnung.) Bei alkoholischen Lösungen wurde dies nicht beobachtet.

5. Trimethyl- und Triäthylsulfin-Jodid zeigen in wässrigen sowohl wie alkoholischen Lösungen bei beträchtlicher Verdünnung einfache molekulare Leitfähigkeit.

6. Zinndiäthyljodid in CH_3OH gehorcht dem Verdünnungsgesetz schwacher Säuren ($\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ annähernd $= \sqrt{2}$). Zusatz von 2 % Wasser erhöht beträchtlich die Leitfähigkeit, was durch Hydrolyse zu er-



klären ist, da die anfangs neutrale Lösung dadurch deutlich sauer wird. Zinntrimethyljodid in CH_3OH gehorcht ebenfalls dem Gesetz.

7. Die untersuchten Säuren (fumaroide Dimethylbernsteinsäure, Oxalsäure und Jodsäure) gehorchten demselben Verdünnungsgesetz wie schwache Säuren. B. B. T.

Über ein Gesetz der Elektricitätserregung von Alfred Coehn. Wied. Ann. **64**, S. 217 (1898). Das Problem der Berührungselektricität ist, soweit es sich auf Berührung von Leitern erstreckt, in einer Anzahl von Fällen als gelöst zu betrachten. Sowohl bei der Berührung von Elektrolyten, wie auch bei Berührung eines Metalles mit einem Elektrolyten sind wir im stande, Sinn und Grösse der auftretenden Potentialdifferenzen vorherzusagen. In andern Fällen fehlt uns hierzu bisher jede Möglichkeit. Die vielfachen, schon vom Beginn der elektrischen Forschung herstammenden Versuche, alle Stoffe in eine „elektrische Spannungsreihe“ zu ordnen, hätten auf den richtigen Weg zur Lösung des Problems geführt, wenn sich eine Beziehung zwischen der Stellung der Stoffe in jener Reihe und irgend welchen andern chemischen oder physikalischen Eigenschaften derselben ergeben hätte. Die schon von Ritter gemachte Beobachtung, dass bei den Metallen die Ordnung nach der Spannungsreihe zugleich die Ordnung nach ihrer Oxydationsfähigkeit ist, bedeutet im Sinne der Nernst'schen Theorie nichts anderes, als dass diese Spannungsreihe zusammenfällt mit der Reihe der Lösungstensionen der Metalle. Wir sind also im stande, die Metalle zu ordnen nach Massgabe der Änderung, welche sie bei dem Vorgange der Ladung erleiden. Es bietet sich die Frage nach der Existenz eines Analogons für Nichtleiter.

Verfasser macht nach dem Vorgange Boltzmann's eine Unterscheidung zwischen „Strömungselektricität“ — eine solche tritt auf bei der Berührung von Metall und Elektrolyten —, und „Verschiebungselektrizität“ — diese entsteht bei der Berührung von Nichtleitern mit anderen Stoffen. Die Strömungselektricität ist charakterisiert durch die Leitfähigkeit der Stoffe, die Verschiebungselektricität durch ihre Dielektricitätskonstante.

Aus einer grossen Anzahl älterer Beobachtungen, sowie aus zahlreichen, von ihm selbst angestellten Versuchen, leitet der Verfasser für die bei der Berührung nichtleitender Stoffe auftretenden elektrischen Ladungen folgendes Gesetz ab: „Stoffe von höherer Dielektricitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektricitätskonstante.“ So laden sich beispielsweise nach einer von Riess gegebenen Zusammenstellung folgende Stoffe bei der Reibung mit Wolle, Leinen, Seide stets positiv:

Diamant	(über 6,25)
Bergkrystall	4,5
Glimmer	4—8
poliertes Glas	4—7.

Hinter jeden Stoff ist dessen Dielektricitätskonstante gesetzt. Dagegen laden sich negativ:

Kolophonium	2,5
Siegellack	4,3
Schwefel	2—4
Schellack	2,8—3,7.

Danach läge die Dielektricitätskonstante von Wolle, Leinen, Seide zwischen 4,3 und 4,5. Ebenso ergeben die von Faraday an der Armstrong'schen Dampfstrahlelektrisiermaschine gemachten Beobachtungen über Ladung von flüssigen Nichtleitern mit festen Stoffen völlige Bestätigung des aufgestellten Gesetzes. Dem Verfasser dient als besonders geeignetes Mittel für weitere Untersuchung der Reibung flüssiger Isolatoren an festen das von Reuss entdeckte, von G. Wiedemann und Quincke eingehend untersuchte Phänomen der Fortführung schlecht leitender Flüssigkeiten durch Kapillarröhren. Hat die Flüssigkeit höhere Dielektricitätskonstante als das Material der Kapillarröhre, so findet Wanderung im Sinne der positiven Richtung des Stromes statt. Stoffe mit kleinerer Dielektricitätskonstante wandern nach entgegengesetzter Richtung. Die Quincke'schen Versuche bestätigen dies vollkommen. So wanderte Wasser (80) und Alkohol (26) stets in der positiven, Terpentin (2,2) in der negativen Richtung des Stromes bei der Berührung mit Glas (5—6). Verfasser hat eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten in ihrem Verhalten gegen Glas und Schwefel untersucht, und findet (mit alleiniger Ausnahme des Chloroforms) durchweg Bestätigung seines Gesetzes. Die Frage, ob die Steighöhe, bis zu welcher verschiedene Flüssigkeiten durch die gleiche elektromotorische Kraft getrieben werden, im Zusammenhang mit der Dielektricitätskonstante der Flüssigkeiten steht, beabsichtigt der Verfasser in einer späteren Arbeit eingehend zu untersuchen. Dass ein derartiger Zusammenhang besteht, folgt bereits mit Sicherheit aus den Beobachtungen Tereschin's, der für die Steighöhen von Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol nach Reduktion unter Berücksichtigung der Dichten folgende Werte fand:

Wasser	642,
Methylalkohol . .	244,
Äthylalkohol . . .	165.

Diese Zahlen stehen im Verhältnis von 85,6 : 32,6 : 22,3, kommen also dem Verhältnis der Dielektricitätskonstanten nahe. E. S.



HILFSAPPARATE.

Ein neues **thermisches Quecksiberampèremeter** wurde von Ch. Camichel beschrieben. Das Prinzip desselben beruht darauf, dass die Temperaturerhöhung, welche eine Quecksilbersäule von geringem Querschnitt erleidet, wenn sie von einem

Strom durchflossen wird, der Stärke des letztern proportional ist und daher ein Mass für dieselbe abgiebt. Der zu messende Strom wird durch Eisen- oder Platindrähte reinem trocknem Quecksilber zugeführt, welches sich in zwei Näpfchen befindet; diese stehen in ihrem untern Teile durch eine dünnwandige, U-förmig gebogene, ebenfalls mit Quecksilber gefüllte Glasröhre von sehr engem Querschnitt — etwa 0,2 qmm für Ströme von 1 bis 2 Ampère — mit einander in Verbindung. Das dünne U-Rohr ist von einem angeschmolzenen Glasmantel umgeben, welcher das Quecksilbergefäss des Thermometers bildet. Die beim Durchgang des Stromes durch die Capillarröhre auftretende Wärme teilt sich also unmittelbar dem Quecksilber des Thermometers mit. Man lässt den Strom unter Benutzung einer genauen Sekundenuhr eine Minute lang durchgehen und liest dann die Temperaturerhöhung des Thermometers ab, Dieselbe ist, wenn der Verlust an Wärme durch Ausstrahlung und die Änderung des Widerstandes des Quecksilberfadens während des Versuches vernachlässigt werden können, gleich dem Produkt aus dem Quadrat der Stromstärke und einer für jedes Instrument empirisch zu vermittelnden Konstanten. Die Wärmeausstrahlung ist bei der beschriebenen Konstruktion des Apparats äusserst gering, die Änderung des Widerstandes im Instrument kann man durch Vorschalten eines passenden Widerstandes in den Stromkreis ausser Berücksichtigung setzen. Das neue Ampèremeter ist sehr empfindlich, liefert konstante, bei 1 bis 2 Ampère bis auf $^1/_{200}$ genaue Angaben und ist leicht transportabel. (Comptes rendus 1898 I, **128**, 240.) W.

Eine sehr einfache und bequeme **Vorrichtung zum Schalten der Elemente bei elektrochemisch-analytischen Einrichtungen** beschrieb O. Lohse. Dieselbe besteht aus drei parallelen Schienen, deren

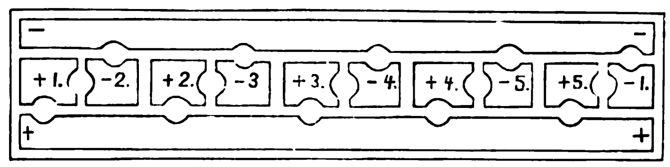


Fig. 237.

mittelste durchbrochen und in doppelt so viele Metallklötze geteilt ist, als die Zahl der Elemente beträgt. Die einzelnen Klötze sind von einander und von den Aussenschienen isoliert. Ein jeder derselben ist unten durch eine isolierte Leitung mit einem Pole der benutzten Elemente fest und dauernd verbunden, und zwar der erste mit dem einen, etwa dem positiven, Pole des ersten Elementes, der zweite mit dem entgegengesetzten, also mit dem negativen, Pole des zweiten, der dritte mit dem andern Pole des zweiten Elements, die beiden nächsten mit den Polen des dritten Elements und so fort, sodass die Polarität stets wechselt. Der letzte Klotz steht mit dem noch freien negativen Pole des ersten Elements in Verbindung. Die äusseren Schienen dienen zur Weiterleitung des Stromes zur Benutzungsstelle. Zwischen den einzelnen Klötzen, sowie zwischen jedem negativen Klotz und der negativen Schiene und endlich zwischen jedem positiven Klotz und der positiven Schiene sind Aussparungen für Metallstöpsel angebracht, mittels deren die Verbindungen hergestellt werden, und von denen doppelt so viel vorhanden sein müssen als Elemente. Einfach durch richtiges Einsetzen der Stöpsel in die entsprechenden Aussparungen kann man ohne weitere Manipulationen eine Schaltung der Elemente hintereinander, in Gruppen oder nebeneinander in beliebiger Reihenfolge bewirken. Die Vorrichtung ist im Greifswalder Universitätslaboratorium in Gebrauch. (Chem. Zeitung 1898, **22**, 158.) W.



METALLE.

Über die **Legierungen des Berylliums,** auf welche Liebmann bereits das deutsche Patent Nr. 94507 erhalten hat (vgl. diese Zeitschr. IV, 258), arbeitete auch P. Lebeau; speziell beschrieb er die Herstellung und die Eigenschaften der Legierungen mit Kupfer. Wenn auch die Darstellung des reinen Berylliums durch Erhitzen von Beryllerde mit Kohle im elektrischen Ofen infolge der grossen Neigung des Metalls zur Carbidbildung ausserordentliche Schwierigkeiten macht, so lassen sich doch mit Leichtigkeit Legierungen des Berylliums mit Kohle im Ofen gewinnen. Wendet man Kupferoxyd an und erhitzt 5 Minuten mit einem Strome von 900 Ampère und 45 Volt, so resultiert eine spröde, metallische Schmelze von rosenrotem Bruch, welche aus einem Gemenge einer schon in der Hitze eines Perrot-Ofens schmelzenden blassgelben bis silberweissen Legierung und einem roten krystallinischen Doppeloxyd des Berylliums und Kupfers besteht. Die Bildung des letzteren kann durch Anwesenheit eines grossen Überschusses an Kohle und längeres Erhitzen vermieden werden; dann wird aber ein grosser Teil des Berylliums karburiert und das meiste Kupfer verflüchtigt. Man trennt daher besser das Doppeloxyd durch Umschmelzen des Rohprodukts im Perrot-Ofen von der Legierung. Die letztere enthält 5 bis 10 Prozent Beryllium und ist je nachdem gelb bis beinahe weiss. Die gelbe 5 prozentige Legierung lässt sich feilen, polieren, in der Hitze und in der Kälte hämmern, ist luftbeständig und liefert beim Zusammenschmelzen mit mehr Kupfer leicht schwächere Legierungen. Von den letzteren ist die mit 1,32 Prozent Beryllium goldgelb. (Compt. rend. 1897, II, **125**, 1172.) W.

Gin und Leleux beschrieben ein neues **Verfahren zur Herstellung von reinem Eisen durch Entkohlung von Gusseisen im elektrischen Ofen unter gleichzeitiger Gewinnung von**



Calciumcarbid. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des geschmolzenen, mit Kohle gesättigten Eisens, unter geeigneten Bedingungen in Berührung mit Erdalkalioxyden den gelösten Kohlenstoff an dieselben unter Bildung der betr. Carbide abzugeben. Das gekohlte Eisen wird in einem gewöhnlichen Schmelzofen geschmolzen — falls es sich hauptsächlich um Herstellung von Carbid handelt, in Gegenwart von überschüssigem Koks —, und dann in Portionen in den elektrischen Ofen abgelassen, in welchem es die Rolle der Kathode übernimmt, während als Anode ein passender Kohlenstab dient. Man giebt nun die berechnete Menge des Erdalkalioxyds in den Ofen und schliesst den Strom, worauf die Entkohlung des Eisens unter Bildung des Carbids vor sich geht, die im Eisen enthaltenen elektronegativen Elemente, wie Schwefel und Phosphor, werden in Freiheit gesetzt und verflüchtigt; das Silicium geht als Siliciumcarbid in die Schlacke. Nach Beendigung der Operation wird die geschmolzene Masse abgestochen; nach dem Erkalten findet man unter einer aus dem Carbid bestehenden Schlackenkruste einen Regulus von reinem Eisen. (La revue technique 1898, 42.) W.



ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Die Ausgabe des deutschen Patentes auf Arlt's **Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen** (Nr. 95791), über welchen wir schon nach dem englischen Patente Nr. 15192 von 1896 in Bd. III, S. 300 berichtet hatten, veranlasst uns, besonders mit Rücksicht auf die Mitteilung von Nernst (Bd. III, S. 309) und unsere Beurteilung des Arlt'schen Verfahrens in Band III des Jahrbuches der Elektrochemie, auf Wunsch des Erfinders festzustellen, dass die Anmeldung seines deutschen Patentes schon am 23. Juli 1895, also vor den im Wintersemester 1895/96 in Nernst's Vorlesungen ausgeführten Versuchen erfolgt ist.

Aus den Mitteilungen des Erfinders ergänzen wir dann noch folgende Daten:

Pro Pferdekraft befinden sich in Zirkulation 14 kg Quecksilber. Bei den frei fallenden Strahlen ist das Verhältnis zwischen Oberfläche und Masse des Quecksilbers naturgemäss ein günstigeres, wie bei allen übrigen bis jetzt bekannten Apparaten. Das entstehende Amalgam wird schnell dem schädlichen Einflusse des Wassers entzogen; kann auch bei der Apparatanordnung durch abfallende Kohleteile nicht leiden.

Über eine neue Methode zur Darstellung von Carbiden durch Einwirkung von Calciumcarbid auf Oxyde berichtete H. Moissan. Infolge seiner grossen Reduktionsfähigkeit setzt sich Calciumcarbid, wenn es in geschmolzenem Zustande mit den Oxyden carbidbildender Metalle oder mit Kieselsäure zusammengebracht wird, mit denselben zu den entsprechenden Carbiden um. Der nebenher gebildete Kalk wird sogleich wieder unter Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Tiegel in Calciumcarbid zurückverwandelt. Auf diese Weise erhielt Moissan durch Zusammenschmelzen von überschüssigem Calciumcarbid im elektrischen Ofen mit den betreffenden Oxyden Aluminiumcarbid, Mangancarbid, Wolframcarbid, Titancarbid, Molybdäncarbid, das Chromcarbid $C_2 Cr_3$ und Siliciumcarbid. Wird dagegen Calciumcarbid mit den Oxyden derjenigen Metalle zusammengeschmolzen, die keine Carbide zu bilden vermögen, z. B. des Bleis, Wismuts oder Zinns, so wirkt es einfach reduzierend. Das Auftreten von Legierungen dieser Metalle mit Calcium wurde in keinem Falle beobachtet. (Compt. rend. 1897, II, **125**, 839.) W.

Über die Bildung von Perchloraten der Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse machte F. Winteler vorläufige Mitteilungen. Ist bei der Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen alles Chlorid in Chlorat übergeführt, so wird dieses unter geeigneten Bedingungen bei fortgesetzter Elektrolyse weiter zu Perchlorat oxydiert. Die günstigsten Bedingungen dafür sind: 1. saure Reaktion der Anodenflüssigkeit, 2. tiefe Temperatur derselben, 3. Anodenstromdichte von 8—12 Ampère pro qdm, 4. möglichst hohe Konzentration des Elektrolyten. Die Elektroden werden zweckmässig nur einseitig mit dem Elektrolyten in Berührung gebracht, also als Gefässwände benutzt, und von aussen gekühlt. Kaliumchlorat wird so in neutraler gesättigter Lösung bei 10° zu 73 Prozent, Natriumchlorat unter gleichen Umständen sogar zu 95 Prozent zum Perchlorat oxydiert. Charakteristisch ist die starke Entwicklung von Ozon bei der Elektrolyse der Chloratlösungen, welche vielleicht für seine technische Darstellung von Wichtigkeit werden kann. Als Elektrodenmaterial kann nur Platin oder Iridium benutzt werden. Bei Anwendung von Kohle findet keine Perchloratbildung statt und die Kohle wird rasch zerstört. Unter ähnlichen Bedingungen, besonders bei starker Kühlung des Elektrolyten, kann auch Salzsäure zu Überchlorsäure oxydiert werden. (Chem. Zeitung 1898, **22**, 89.)

Magnetisches Eisensilicid. Nach einer Mitteilung der Berg- und Hüttenm. Ztg. (1898, S. 131 nach Teknisk Tidskrift) kommen in manchen Sorten Calciumcarbid, besonders ln solchen amerikanischen Ursprungs, bisweilen zerstreut kleine Drusenbildungen vor, die ein grau-metallglänzendes Aussehen besitzen. Gegen Wasser und Luft sind dieselben vollständig widerstandsfähig und werden von anderen Säuren ausser Königswasser in äusserst geringem Grade angegriffen. Die Analyse hat als Bestandteile Eisen und Kieselsäure ergeben; eine solche Druse lieferte 26,4 Proz. Silicium und 73,6 Proz. Eisen, was, wenn eine chemische Verbindung be-



stände, $Fe_7\ Si_5$ entspricht; deutliche magnetische Eigenschaften waren erkennbar. Von Moissan im elektrischen Ofen dargestelltes Siliciumeisen enthielt 79,20 — 82,12 Proz. Eisen und 20,95 — 18,02 Proz. Silicium; er gab dieser Verbindung die Formel $Fe_2\ Si$, die 80 Proz. *Fe* und 20 Proz. *Si* beansprucht. Fremy erhielt durch Einwirkung von Eisen auf Chlorkiesel *Fe Si* und Hahn hat $Fe_2\ Si$ und *Fe Si* nachgewiesen. Bei dieser Drusenbildung ist das Silicium wohl von dem im Kalk und Koks vorkommenden Kieselgehalt herzuleiten; Eisen dürfte schwerlich mindestens ganz von ebendaher stammen, weil die Drusen bisweilen recht gross und verhältnismässig dicht vorkommen. Möglicherweise könnte etwas von der Fassung an der oberen Elektrodenkohle niedertropfen, wenn diese kurz und stark erhitzt wird.

Auf Brunel's **Elektrolysierapparat** (D. R. P. Nr. 96020) näher einzugehen, wird kaum nötig sein, da er anderen für den gleichen Zweck bestimmten Apparaten gegenüber zu grosse Nachteile besitzt.



GALVANOPLASTIK UND GALVANOSTEGIE.

Die Entfernung von Hammerschlag soll nach einer Mitteilung des elektrotechn. Anz. 1898, S. 705, **durch Elektrolyse** schnell erfolgen, wenn man das zu reinigende Eisenstück abwechselnd zur Anode und Kathode in verdünnter Schwefelsäure machte. Um das Verfahren zu beschleunigen und den Widerstand des Bades zu vermindern, empfiehlt es sich, vermittelst eines Bleirohres, durch welches bereits anderweitig verbrauchter Dampf geführt wird, die Lösung zu erwärmen. Es ist ferner notwendig, die abfallenden gröberen Stücke Hammerschlag in einem unter den zu behandelnden Eisenstücken befindlichen und beweglichen Trog zu sammeln und von Zeit zu Zeit zu entfernen, damit durch Auflösung dieser Stücke nicht unnötig Säure verbraucht wird. Auch ist die Entfernung des in der Lösung suspendierten Hammerschlags mit Erfolg dadurch versucht worden, dass die Lösung vermittelst einer kleinen Pumpe durch eine Bleikammer getrieben wurde, hinter deren Wänden Elektromagnete aufgestellt waren. Das magnetische Eisen wurde durch diese in der Bleikammer zurückgehalten. In Amerika ist ferner unter Anwendung einer Lösung von Natriumsulfat in der Schwefelsäure der Versuch gemacht worden, die zu reinigenden Stücke als negative Elektrode und eine Eisenplatte als positive Elektrode in die elektrolytische Zelle einzuschalten. Der an der Oberfläche des Schmiedestückes frei werdende Wasserstoff reduziert dann die Oxyde auf dieser Oberfläche und zersetzt sonstige Unreinigkeiten, die etwa vorhandensind. Schliesslich hat man auch versucht, den Hammerschlag durch kräftige Elektromagnete abzuziehen, nachdem derselbe vorher durch Erhitzen oder kurzes Eintauchen in ein Säurebad gelockert worden ist.



ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Nach Deininger's **Verfahren zum künstlichen Altern von alkoholischen Flüssigkeiten** (U. S. A. P. Nr. 584050) werden die letzteren, nachdem sie mit Sauerstoff imprägnirt sind, bei zwischen — 15 und + 20° wechselnden Temperaturen hochgespannten Wechselströmen ausgesetzt.

F. Yvon empfahl die **Verwendung von Calciumcarbid zur Bereitung von absolutem Alkohol.** Bringt man Calciumcarbid in 90- bis 95 prozentigen Alkohol, so wird dasselbe unter Acetylenentwicklung so lange angegriffen, bis alles Wasser entfernt ist. Absoluter Alkohol ist ohne Einwirkung auf das Carbid. Man kann dasselbe daher sehr wohl an Stelle des Baryumoxyds zur Prüfung des absoluten Alkohols auf einen etwaigen Wassergehalt als auch direkt zur Entwässerung von wasserhaltigem Alkohol benutzen. Im letztern Falle lässt man den Alkohol so lange in Berührung mit grob gepulverem Carbid, bis keine Acetylenentwicklung mehr zu bemerken ist und destilliert ihn dann ab. Zur Entfernung des im Alkohol gelösten Acetylens entfernt man die ersten Anteile des Destillats oder rektifiziert das Ganze nochmals über wasserfreiem Kupfersulfat. (Compt. rend. 1897, II, **125**, 1181.)

W.



AUS DEN BISHER EINGELAUFENEN VORLESUNGSVERZEICHNISSEN DER HOCHSCHULEN MIT DEUTSCHER UNTERRICHTSSPRACHE.

(Schluss.)

Göttingen (Universität). Riecke: Experimentalphysik I. Praktische Übungen. Des Coudres: Elektrotechn. Praktikum. Wechselstrom-Drehstromtechnik. Wachsmuth: Physikalische Messmethoden. Elektrotechn. Prakt. Meyer: Wärmemotoren. Thermodynam. Prakt. Nernst: Elektrochemie. Einführung in die thermodynamische Behandlung chemischer Prozesse. Physiko-chemisches Praktikum. Physikochem. Kolloquium. Abegg: Thermochemie. Photographie. Bodländer: Darstellung chemischer Präparate auf elektrochemischem Wege. Wallach: Organische Experimentalchemie. Chemische Übungen. Kerp: Analyt. Chemie. Benzoederivate.

Graz (Universität). Pfaundler: Experimentalphysik II. Physikalische Übungen. Skraup: Organische Experimentalchemie. Chemische Übungen für Anfänger und Vorgeschrittene. Schrötter: Chemie des Pyridins und Chinolins und der natürlichen Alkaloide. Chemie der Terpene und Kampher. Henrich: Chemie der Teerfarbstoffe. Neuere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.



Marburg (Universität). Melde: Experimentalphysik I. Repetitorium über Experimentalphysik. Praktisch-physikalische Übungen. Bauer: Physik und Chemie der Mineralien. Zincke: Allgemeine Chemie I. Repetitorium. Praktische Übungen. Schmidt: Anorganische Chemie. Feussner: Theoretische Physik II. Theorie der Beobachtungen. Fittica: Theoretische Chemie. Schenck: Chemie der Metalle. Arbeiten im chemischen Laboratorium.

Wiesbaden (Chem. Laboratorium). H. Fresenius: Experimentalchemie (nichtmetall. Elemente). W. Fresenius: Experimentalphysik (Statik, Dynamik, Akustik, Optik); Stöchiometrie. H. Fresenius, W. Fresenius und Hintz: Prakt. Kursus im Laboratorium für Anfänger und Geübtere. Chemie der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände. Grünhut: Organ. Chemie I (Allgemeines, Fettreihe); Ausgewählte Abschnitte aus der chem. Technologie. Frank: Hygiene (Wohnung, Wasserversorgung, Entfernung der Abfallstoffe, Volksernährung); prakt. Übungen und Kurse in der hygien.-bakteriolog. Abteilung. Lenz: Mikroskopie. Brahm: Technisches Zeichnen.

Würzburg (Universität). Röntgen: Experimentalphysik II. Übungen im physikalischen Laboratorium. Anleitung zu selbständigen Arbeiten. Physikalisches Kolloquium. Hantzsch: Organische Experimentalchemie. Analytisch-chemisches Praktikum. Organisches Vollpraktikum. Anleitung zu selbständigen Untersuchungen. Selling: Mathematische Physik I. Medicus: Chemische Technologie. Praktikum der angewandten Chemie. Wislicenus: Maassanalyse. Chemisches Praktikum. Tafel: Allgemeine Chemie I. Wien: Akustik und Hydrodynamik. Theorie des Wechselstromes.

Zürich (Polytechnikum). **I. Studienjahr.** Pernet: Physik I. Repetitorium. Bamberger: Organische Chemie. Repetitorium. Analytisch-chemisches Praktikum. Treadwell: Analytische Chemie II. Weber: Mechanik und Maschinenlehre. Repetitorium. Konstruktionsübungen. — **II. Studienjahr.** Bamberger: Organische Chemie II. Repetitorium. Lunge: Anorganische chemische Technologie. Repetitorium. Technisch-chemisches Praktikum. Treadwell: Chemisch-technische Analyse. Pernet: Anleitung zu physikalischen Übungen. Physikalische Übungen für Anfänger. Weber: Feuerungsanlagen. Konstruktionsübungen. — **III. Studienjahr.** Lunge: Chemische Technologie der Baumaterialien. Gnehm: Künstliche organische Farbstoffe. Repetitorium. Nahrungsgewerbe. Beleuchtungsindustrie. Treadwell: Probierkunde. Analytisch-chemisches Praktikum. Lorenz: Technische Elektrochemie. Elektrochemisches Praktikum für Anfänger und Vorgerücktere. Roth: Allgemeine Hygiene. Bakteriologie. Übungen. Wasserversorgung und Beseitigung der Abfallstoffe.

Zürich (Universität). Kleiner: Experimentalphysik. Theoretische Physik. Physikalisches Praktikum für Anfänger und Vorgerücktere. Werner: Organische Chemie. Chemisches Laboratorium für Anfänger und Vorgerücktere. Stereochemie. Abeljanz: Quantitative chemische Analyse. Ausgewählte Kapitel der Chemie der Metalle. Chemisches Praktikum für Anfänger und Vorgerücktere. Schall: Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie. Bischler: Ausgewählte Kapitel der organisch-chemischen Technologie. Feist: Chemie der Kohlenhydrate. Besprechung neuerer Arbeiten der organischen Chemie.



SPRECHSAAL.

Mehrfach geäusserten Wünschen entsprechend, stellen wir unter obigem Titel einige Spalten dieser Zeitschrift für die Diskussion von Tagesfragen zur Verfügung.

Entgegnung auf eine Berichtigung des Herrn Laszczynski.

Von *G. Carrara.*

Im 12. Heft der Zeitschrift für Elektrochemie (4. Jahrg. 1897/98, Seite 290) antwortet Herr St. v. Laszczynski bei Gelegenheit einer von ihm im Verein mit Herrn St. v. Gorski veröffentlichten sehr interessanten Notiz, auf eine Notiz von mir[1]), in welcher ich meinen Anspruch auf Priorität geltend mache, die Leitfähigkeit einiger Salze in Acetonlösung bei treffend. Leider konnte er nicht, wie er selber sagte, meine Originalarbeit vor Augen haben, sondern nur einen deutschen Auszug.[2]) Natürlich kann man in einem Auszug eine Frage von so nebensächlicher Bedeutung, als ein Prioritätsanspruch ist, nur oberflächlich behandeln. Infolge dessen hat Herr Laszczynski ein Missverständnis heraufbeschworen; er glaubte, dass mein Anspruch sich auf die Priorität der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit gewisser Salze in verschiedenen Lösungen von Wasser bezog; während es sich handelte um die Priorität der Beobachtung, dass gewisse Salze, wie Triäthylsulfinjodid in gewissen Lösungsmitteln wie Methylalkohol und Aceton eine grössere Leitfähigkeit in verdünnter Lösung besitzen als in den korrespondierenden wässrigen Lösungen.[3]) Dieses Recht der Priorität hatte dieselbe Beobachtung zur Basis, welche ca. 6 Monate später von Herrn Laszczynski in Bezug auf das Kaliumjodid in Acetonlösung gemacht wurde.[4])

Wenn nun Herr Laszczynski statt des Auszuges meine eigene Originalarbeit vor Augen gehabt hätte, so hätte er sich die Mühe erspart, die Arbeiten der Herren Vollmer und Schlamp zu citieren, welche älter als die meinige sind, denn er hätte gesehen, dass ich selbst diese Arbeiten ausführlich erwähnt und nicht nur diese, sondern auch noch viel ältere Autoren anführe, wie Gugliehno, Vicentini, Cattaneo, Fitzpatrik, Kablukoff u. s. w. Er hätte auch gesehen[5]), dass ich, weit entfernt das Feld der Studien für mich beanspruchen zu wollen, überglücklich gewesen bin, wenn ich andere mit ähnlichen Nachforschungen beschäftigt sah.



MITTEILUNGEN.

Aus Transvaal.

Die Sitzungsberichte der Chemical & Metallurgical Society of South Africa, die bisher im South African Mining Journal veröffentlicht wurden, werden nunmehr (ab Februar 1898) als selbständige Abhandlungen von der Gesellschaft herausgegeben. Letztere veranlasst ferner die Zusammenfassung der früheren Aufsätze in Buchform (Proceedings of the M. & Ch. Soc.), ein Werk, das durch die in ihm enthaltene Entwicklungsgeschichte des Cyanid- und anderer Prozesse eine mehr als lokale Beachtung verdient.

Johannesburg. Chas. Butters, der langjährige Leiter der Rand Central Ore Reduction Works und Präsident der Ch. & Met. Society of South Africa, der sich um die Prozesse der Extraction von tailings und besonders slimes, sowie durch die Einführung und Ausbildung des Siemens & Halske-Verfahrens verdient gemacht hat, verliess den Transvaal Anfang März, um seine Erfahrungen in Amerika weiter zu ver-

[1]) Per la teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dell'acyna. II. Acetone. Gazzetta Chimica italiana XXVII I. 1897.

[2]) Zeitschrift für Elektrochemie IV, 1897/98. Heft 7, 192.

[3]) Gazzetta Chim. ital. XXIV, I. 1894.

[4]) Zeitschrift für Elektrochemie 1895, 55.

[5]) Zeitschrift für physikalische Chemie XXI, 4. 1896, 680.

werten. Sein Nachfolger ist der ebenfalls in der Technik der Gold-Industrie wohlbekannte Metallurg A. von Gernet.

— In welchem Maasse der Siemens & Halske-Prozess in der Transvaal-Industrie an Boden gewinnt, zeigt der Jahresbericht des Gold-Patents Co. (Transvaal) Ltd.*) Die Gesellschaft, die im Februar 1897 in der südafrikanischen Republik registriert wurde, ist Inhaberin der Siemens'schen und anderer Patente, welche die elektrolytische Gewinnung von Gold aus Cyanidlaugen zum Ziele haben. Das bekannte Hüttenwerk der Rand Central Ore Reduction Co. kontroliert den Betrieb der Anlagen nach jenen Patenten. Nach der Aufstellung des technischen General-Direktors Chas. Butters arbeiten 23 Cyanidwerke der verschiedensten Gruben im Witwatersrand nach dem Siemens-Verfahren; je nach Verarbeitung von entweder tailings oder slimes verteilen sich dieselben auf folgende Gesellschaften:

Tailings im Gesamtbetrage von 95850 tons pro Monat: Ginsberg G. M. Co.; Worcester G. M. Co.; Van Ryn G. M. Estates; Van Ryn G. M. Co., West; Bonanza G. M. Co.; May Consolidated G. M. Co.; Balmoral Main Reef G. M. Co.; Glynn's Lydenburg; Witwatersrand G. M. Co.; Simmer & Jack Prop. Mines; Lancaster G. M. Co.; York G. M. Co.; Consolidated M. R. G. M. Co.; Transvaal G. M. Estates; Nourse Deep.

*) Veröffentlicht im South African Mining Journal vom 26. Februar 1898.

Slimes im Gesamtbetrage von 33000 tons pro Monat: Jerreira G. M. Co.; Treasury G. M. Co.; Geldenhuis Estate G. M. Co.; Simmer & Jack Prop. Mines; Geldenhuis Deep G. M. Co.; Bonanza G. M. Co.; Crown Reef G. M. Co.; Rand Central Ore Reduction Co.; Rand Central Works; Rand Robinson Slime Works.

Simmer & Jack, sowie Bonanza wenden den S. & H.-Prozess auf tailings sowohl als auf slimes an; andere Gruben extrahieren und präcipitieren Edelmetall aus ihren tailings nach Mc Arthur Forrest (starke Lösungen und Zink) und behandeln nur ihre slimes nach Siemens. Da jedoch viele Anlagen vor die Notwendigkeit der Zugutemachung ihrer aufgesammelten slimes gestellt sind, so wird sich ohne Zweifel der S. & H.-Prozess in noch erhöhterem Maasse einführen. Die Behandlung der slimes besteht nämlich nicht wie die der tailings in einer Percolation mit Verdrängung einer Lösung durch die andere, sondern in einer Decantation in grossem Maassstabe; mit bedeutender Verdünnung der Löseflüssigkeit als Folge. Da der Schlamm ca. 50% Nässe zurückhält, so steigt die Verdünnung der Laugen derart, dass sie nach dem Zinkverfahren nur unvollkommen entgoldet werden können. Um Verluste durch Zersetzung des Lösungsmittels sowie solche beim Absetzen der ausgelaugten slimes zu vermeiden, wird zur ökonomischen Behandlung dieses schwierigen Materials das Laugen mit von Anfang an stark verdünnten Lösungen und darauffolgender elektrolytischer Entgoldung ausgedehnte Anwendung finden. H. P.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Die Hauptversammlung hat am 13. bis 16. April im wesentlichen nach der festgesetzten Tagesordnung stattgefunden. Der ausführliche Bericht darüber wird in einem der nächsten Hefte erstattet werden. Aus den Beschlüssen der Versammlung sei hervorgehoben, dass Herr Geheimrat Professor Dr. Hittorf zum Ehrenvorsitzenden der Gesellschaft ernannt wurde, und dass Herr Professor Dr. Ostwald am 1. Juli von der Stelle des ersten Vorsitzenden zurücktritt. Den Vorsitz übernimmt von da Herr Professor Dr. van 't Hoff. Die ausscheidenden Vorstandsmitglieder, die Herren Professor Dr. Ostwald, Professor Dr. von Miller und Prof. Dr. Nernst, wurden wiedergewählt.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 576. Paweck, Dr. Heinrich, Assistent an der K. K. Bergakademie Leoben (Mähren), Kaiser-Franz-Josephstrasse 150.
„ 577. Henke, Major a. D., Hannover.
„ 578. Hirsch, Dr. Philipp, Fabrikbesitzer, Berlin-Pankow.
„ 579. Küch, Dr. K., Hanau.
„ 580. Schmidt, Dr. Paul, Leipzig-R., Leipzigerstr. 1.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 637. Linebarger, C. E., Chemiker, 359 Dayton Street, Chicago, Ills., U. S. A.
„ 638. Meyer, Ferd. M., Direktor der Portlandcement-Fabrik Malstatt-Burbach.

Adressenänderungen.

Nr. 546. Schmitt, jetzt: Betriebsleiter der Dachpappenfabrik und Teerdestillation von A. F. Malchow, München, Postamt 25.

Verbesserungen zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 340. statt Meyer, lies: Mayer.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 21. 5. Mai 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Bericht über die V. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft am 14. und 15. April 1898 in Leipzig.

Erster Tag.

Donnerstag, den 14. April 1898, vormittags 8 Uhr.

Den ersten hochinteressanten Punkt der Tagesordnung bildete die Besichtigung des neuen physikalisch-chemischen Instituts. In seiner eigenartigen, einfachen und doch in jeder Beziehung vollendeten Durchführung erregte das neue Heim der Elektrochemie die allgemeinste Bewunderung; und gewiss würden wir uns nicht versagt haben, eingehend auf alle Einzelheiten desselben zurückzukommen, wenn uns nicht gerade der bei der Engelmann'schen Verlagsbuchhandlung erschienene Bericht über die Eröffnung und Einrichtung des Ostwald'schen Institutes zugegangen wäre. Derselbe ist jedermann leicht zugänglich und möchten wir nicht versäumen, die Einsichtnahme dieses wichtigen Abschnittes aus der Geschichte der physikalischen Chemie allen Fachgenossen auf das Wärmste zu empfehlen.

Dem Begründer dieses hervorragenden Werkes aber wollen wir auch an dieser Stelle unsere herzlichsten Glückwünsche zum Ausdruck bringen. Mögen ihm die Früchte seiner so anregenden Schaffensfreude in reichstem Maasse zu teil werden. Seine Verdienste um die Entwicklung der Elektrochemie müssen ihm dauernd die aufrichtigste Dankbarkeit aller Elektrochemiker, ganz besonders aber der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft sichern.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung im Hörsaale des physikalisch-chemischen Instituts.

Herr Professor Dr. Ostwald-Leipzig: Hochansehnliche Versammlung!

Ich eröffne hiermit die 5. Jahresversammlung unserer Gesellschaft und beginne damit, dass ich Sie alle herzlich willkommen heisse in der Stadt der Bücher, in Leipzig, und an dem Orte, der mit Ihren Bestrebungen auf das allerengste verbunden ist: in den Räumen des neuen chemisch-physikalischen Institutes der Universität Leipzig. Die grosse Zahl, in der Sie erschienen sind, lässt erkennen, dass der alte Ruf Leipzigs als eines Ortes wissenschaftlicher Arbeit nicht vergeblich an Ihr Ohr geklungen ist. Ich danke Ihnen, meine Herren, und insbesondere

auch unseren werten Gästen für ihr Erscheinen, dass sie durch ihre Anwesenheit die Bedeutung des Tages noch erhöhen. Ich spreche den zuversichtlichen Wunsch aus, dass auch die diesjährige Versammlung sich den früheren durch ihre wissenschaftlichen Ergebnisse an Fruchtbarkeit würdig anreihen möchte.

Was den regelmässigen Bericht des Vorstandes anlangt, so habe ich ihn selbst übernehmen müssen, da Herr Dr. Böttinger für diesmal abgehalten ist, denselben hier in gewohnter Weise vorzutragen. Er ist leider durch Familienverhältnisse an der Teilnahme verhindert; es ist das erste Mal, dass er in unserem Kreise fehlt und ich möchte vorschlagen, dass wir diese Empfindung in einem Begrüssungstelegramm an ihn zum Ausdruck bringen. (Einverständnis).

Was nun die Entwicklung der Gesellschaft anlangt, so ist die Zahl der Mitglieder auf 553 gestiegen, wozu noch unsere Ehrenmitglieder kommen. Das Lebensalter der Gesellschaft beziffert sich auf noch nicht 4 Jahre: es liegt also eine sehr erfreuliche Entwicklung vor. Eingetreten sind seit der letzten Jahresberichterstattung 62 Mitglieder, ausgetreten dagegen 18. Dabei hat sich eine charakteristische Wendung in der Art der Mitglieder geltend gemacht; während früher eine grosse Zahl von Ausländern ihre Aufnahme nachsuchte, ist diese Zahl im letzten Jahre weniger gewachsen; es sind 8 Ausländer aus- und 10 eingetreten, der Zuwachs an solchen betrug daher nur 2. Dagegen fällt ein bedeutender Zuwachs auf die deutschen Mitglieder, die sich namentlich noch in jüngeren Jahren befinden, und es lässt diese Zunahme des Mitgliederbestandes erkennen, dass ein elektro-chemischer Nachwuchs vorhanden ist, der eine selbständige Entwicklung genommen hat und sich unserer Gesellschaft anschliesst.

Durch den Tod hat die Gesellschaft seit dem 1. Juli 3 Mitglieder verloren, die Herren Victor Meyer in Heidelberg, Ferdinand Hurter in Liverpool und Schklar in Odessa. Der zweitgenannte war ein lebenslängliches Mitglied. Ich bitte Sie, das Andenken der dahingeschiedenen Freunde durch Ihr Erheben von den Plätzen zu ehren.

Ausserdem hat die Gesellschaft noch 2 weitere Mitglieder verloren, die durch Vorstandsbeschluss ausgeschlossen werden mussten, weil sie der bürgerlichen Ehrenrechte verlustig gegangen waren.

Der Vorstand ist im Laufe dieses Jahres zu einer Sitzung zusammengetreten, die gestern stattgefunden hat und in der verschiedene Beschlüsse gefasst worden sind. Zunächst handelt es sich um die Legalisierung eines Beschlusses, der in München gefasst worden war und den die Hauptversammlung gutgeheissen hatte. Dieser Beschluss bezog sich darauf, dass solchen Mitgliedern, welche bereits früher Mitglieder der Gesellschaft gewesen waren, bei ihrem Eintritt in die Reihe der lebenslänglichen Mitglieder ein Teil ihrer Beiträge und zwar bis zu dem Betrage von 50 Mark angerechnet wird.

Es ist also im solchen Falle nicht der Gesamtbetrag, sondern der um diese Summe verminderte Betrag zu zahlen. Ich frage nun, ob gegen die Legalisierung dieses Beschlusses heute ein Einwand zu erheben ist.[1]) (Geschieht nicht!)

Dann ist also diese Bestimmung angenommen.

Dann ist ferner gestern aus Anlass einer Schwierigkeit, auf die wir vielleicht noch später zu sprechen kommen, die Frage der Organisation des Vorstandes ein wenig eingehender besprochen worden. Es hat sich herausgestellt, dass unser jetziger Rahmen uns die erwünschte Bewegungsfreiheit für Wahlen u.s.w. hemmt. Der Vorstand hat daher beschlossen, Ihnen vorzuschlagen, dass die Zahl der Mitglieder des Vorstandes sich zwischen 9 bis 12 bewegen darf, dass wir also in bestimmten Fällen, wo die Vermehrung erwünscht ist, noch bis 3 weitere Mitglieder in den Vorstand übertreten lassen können. Wir würden dann nicht mehr 9, sondern 9—12 Vorstandsmitglieder haben, und in diesem Sinne müssten dann auch die Statuten geändert werden. Die überschiessenden Mitglieder würden dann auf die Beisitzer zu rechnen sein.

Dann hat sich eine gewisse Unsicherheit in der Praxis der Geschäftsverteilung herausgestellt. Ursprünglich sind die Geschäfte bei der Begründung der Gesellschaft speziell den einzelnen Vorstandsmitgliedern zugeteilt worden, zum Teil sind sie wieder später den Betreffenden stillschweigend übertragen. Vom praktischen Gesichtspunkte aus sind wir dazu gekommen, Ihnen folgenden Vorschlag zu machen: Das Recht der Wahl des ersten und zweiten Vorsitzenden wünschen wir auf keine Weise der Hauptversammlung geschmälert. Das ist

[1]) In § 4 der Satzungen wird demnach nach Abs. 1 folgendes eingeschaltet:

Bereits gezahlte Mitgliedsbeiträge nebst Eintrittsgeld werden bis zum Betrage von 50 Mark auf den Betrag für die lebenslängliche Mitgliedschaft angerechnet.



und bleibt Sache der Hauptversammlung und wir möchte das auch ausdrücklich ausgesprochen haben. Dagegen ist es erwünscht, dass der Vorstand die übrigen Ämter unter sich verteilen kann, denn er ist besser in der Lage das Zweckmässige zu übersehen, als die Hauptversammlung. Der Vorstand beantragt also, dass nur die Geschäfte des ersten und zweiten Vorsitzenden auf der Hauptversammlung verteilt werden. Dadurch ist es notwendig geworden, die betr. Paragraphen entsprechend umzuändern.

Ferner ist die Frage erörtert worden, wie es bezüglich der Amtsdauer gehalten werden soll, wenn z. B. der Fall eintritt, dass Jemand im zweiten Jahre seiner Vorstandschaft noch zum Schatzmeister gewählt wird. Es soll nun ausdrücklich ausgesprochen werden, dass in diesem Falle die Geschäftsdauer solange währen soll, wie die Zugehörigkeit zum Vorstande selbst.

(Gegen diese Vorschläge des Vorstandes sind Einwendungen nicht erhoben worden; sie gelangten zur einstimmigen Annahme.)

Ferner handelt es sich um eine innere Angelegenheit. Die Postbehörde hat nämlich den Geschäftsführer nicht für hinreichend legitimiert erachtet. Wir sind darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Berechtigung des Vorsitzenden in dieser Hinsicht in den Satzungen stehen muss.[1])

Ein weiterer Antrag geht auf eine grössere Elasticität in Bezug auf die Jahresversammlung hinaus.

[1]) § 5 der Satzungen erhält demnach folgende Fassung:

Die Gesellschaft wird von einem Vorstande geleitet, der aus 9—12 Mitgliedern besteht, und zwar aus:

1 ersten Vorsitzenden,
1 zweiten Vorsitzenden,
4—7 Beisitzern,
2 Schriftführern,
1 Schatzmeister.

Die Amtsdauer beträgt 3 Jahre; in jedem Jahre scheiden 3 Mitglieder nach Ablauf ihrer Amtsdauer aus dem Vorstande aus.

Eine Wiederwahl ist zulässig.

Das Amt des ersten und zweiten Vorsitzenden wird durch die Jahresversammlung vergeben. Die anderen Ämter verteilt der Vorstand in sich. Die Ämter im Vorstande erlöschen gleichzeitig mit der jeweiligen Angehörigkeit zum Vorstande.

Der erste Vorsitzende vertritt die Gesellschaft nach aussen. Im Falle der Behinderung tritt der zweite Vorsitzende an seine Stelle. Zu Verträgen und ähnlichen Schriftstücken ist die Gegenzeichnung eines zweiten Vorstandsmitglieds erforderlich.

Der Vorstand leitet die Geschäfte u. s. w. wie bisher.

Wir möchten nämlich den Termin recht weit gesetzt haben: „Vom 1. April bis 30. September“. Es ist ja die Zeit ganz von der Stadt abhängig, je nach der Wahl des Ortes u.s.w. Ich möchte auch hier wissen, ob der Vorstand hierin Ihre Zustimmung findet.[2]) (Geschieht).

Auf der Hauptversammlung in Frankfurt a. M. haben wir die Einsetzung eines Ehrungsrates für unsere Gesellschaft beschlossen, der die Aufgabe hat, jüngere Fachgenossen, die sich rühmlich hervorgethan haben, moralisch wie materiell zu unterstützen. Dieser Rat sollte alle zwei Jahre wiedergewählt werden. Gegenwärtig bilden diesen Rat die Herren Hittorf, Wiedemann, Wislicenus und van't Hoff. Es ist nun gewünscht worden, das Amt eines Ehrungsrates zu einem lebenslänglichen zu machen. Es muss das Vertrauen, das den Herren entgegengebracht wird und die Anerkennung der Opfer, die sie bringen, dadurch zum Ausdrucke gebracht werden. Wenn kein Widerspruch erfolgt, nehme ich an, dass die Gesellschaft mit dem Vorschlage des Vorstandes einverstanden ist und die 4 gewählten Mitglieder auf ihre Lebensdauer im Ehrungsrate zu haben wünscht. (Widerspruch erfolgt nicht).

Damit ist die Liste der Vorschläge des Vorstandes zu Ende und ich konstatiere mit nicht gegeringer Freude, dass seit Bestehen der Gesellschaft überhaupt noch kein Vorschlag des Vorstandes abgelehnt worden ist. Ich wünsche, dass dieses gedeihliche Verhältnis zwischen Vorstand und Mitgliedern für immer andauern möchte.

Sie haben dann ferner dem Vorstande eine Anzahl Aufträge gegeben, auf die ich noch später zu sprechen komme. Jetzt möchte ich zunächst Herrn Dr. Marquart bitten, uns den Kassenbericht zu erstatten.

Dr. Marquart: Meine Herren! Im Vereinsjahr 1896/97, worüber ich Ihnen heute zu berichten habe, gestalteten sich die finanziellen Verhältnisse unserer Gesellschaft im allgemeinen wie durch den Voranschlag vorgesehen.

[2]) In § 6 der Satzungen Abs. 2 erhält demnach der erste Satz folgenden Wortlaut:

Die regelmässige oder Jahresversammlung findet alljährlich in der Zeit vom 1. April bis 30. September statt.

Einnahmen:

Mitgliederbeiträge	7840,— Mk.
Eintrittsgelder	305,— „
Zinsen	286,18 „
Unvorhergesehenes	8,64 „
Summa	8439,82 Mk.

Ausgaben:

Bureaukosten	2150,33 Mk.
Drucksachen	370,60 „
Vorträge	1002,80 „
Ehrenpreise	600,— „
Zeitschrift	1521,— „
Summa	5644,73 Mk.

Am Schlusse des Jahres waren 7201,02 Mk. vorhanden, davon in Sparkassen angelegt 7200 Mk., dagegen hatte die Verlagsbuchhandlung noch ein Guthaben für gelieferte Zeitschrift im Betrage von 4079 Mk., so dass sich ein Vermögensbestand ergiebt von 3122,02 Mk., gegenüber 2884,93 Mk. am Schlusse des Vorjahres. Hiernach wurde ein Überschuss von 237,09 Mk. erzielt.

Auch die Geschäfte des noch laufenden Jahres bewegten sich bisher im Rahmen des Voranschlages bis auf die Position Vorträge, wofür 1000 Mk. bewilligt waren, während nur ca. 160 Mk. zur Verwendung kommen werden.

Der von Ihrem Vorstande für das Jahr 1898/99 vorgesehene Voranschlag stellt sich wie folgt:

Einnahmen:

549 Mitgliederbeiträge à 15 Mk.	8235,— Mk.
50 Eintrittsgelder à 5 Mk.	250,— „
Zinsen	300,— „
Summa	8785,— Mk.

Ausgaben:

Bureaukosten	2300,— Mk.
Drucksachen	400,— „
Vorträge	400,— „
Ehrenpreise	600,— „
Statistik der elektrochemischen Produktion in Deutschland	500,— „
Zeitschrift	5040,— „
Summa	9240,— „

Demnach ein Fehlbetrag von 455 Mk., welcher aber durch die Ersparnisse des laufenden Jahres reichlich gedeckt wird.

Zu der Position „Statistik der elektrochemischen Produktion in Deutschland“ wird Ihnen der Herr Vorsitzende noch nähere Erläuterungen geben, ebenso zu der Position „Zeitschrift“, welche infolge eines neuen Abkommens mit der Verlagsbuchhandlung, wonach wir demnächst Mk. 1 pro Exemplar mehr wie bisher, also Mk. 9, zu zahlen haben, entsprechend erhöht werden musste.

Ich möchte Sie bitten, Ihre Zustimmung zu diesem Voranschlage geben zu wollen. (Geschieht.)

Herr Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Wie Sie aus dem Voranschlage gesehen haben werden, ist die Gesellschaft in einer regulären Finanzlage und unsere Einnahmen und Ausgaben decken sich einigermassen, und ausserdem besitzen wir ein Vermögen von einigen Tausend Mark. Für die Zeitschrift ist wegen ihrer Erweiterung ein grösserer Betrag als früher eingesetzt worden. Die angestrebte Vermehrung des Umfanges unserer Zeitschrift soll darin bestehen, dass sie in einen wissenschaftlichen und technischen Teil getrennt wird. Der Teil, in welchem Berichte über Patente u. s. w. erscheinen und deren schnelle Bekanntmachung besonders von Bedeutung ist, soll wöchentlich zur Ausgabe kommen. Der andere Teil wird zu Beginn jeden Monats als Heft im Umfange von 3 bis 4 Bogen erscheinen und solche wissenschaftliche Arbeiten bringen, die eine grössere Publikationsverzögerung vertragen. Dieses mehrmalige Erscheinen erfordert naturgemäss auch eine erhebliche Mehrausgabe für die Versendung des Blattes. Ich darf wohl annehmen, dass die Gesellschaft auch mit dieser Änderung einverstanden ist. Das Format bleibt wie bisher, es fallen vielleicht nur die Umschläge weg. Einige andere technische Änderungen sollen ebenfalls noch getroffen werden. (Einverständnis.)

Im weiteren hat der Vorstand noch die Bewilligung einer Summe von 500 Mark als wünschenswert bezeichnet, um eine Statistik der elektrischen Produktion in Deutschland aufzustellen. Im Vorstande ist bereits über die Angelegenheit diskutiert worden und wir müssen nun mit den in Betracht kommenden Herren noch Verhandlungen anknüpfen. Ich bitte also den Betrag zu bewilligen und den Vorstand zu beauftragen, das Weitere in der Sache zu thun. (Geschieht.)

Der Kassenbericht muss noch einer Prüfung unterzogen werden und die Versammlung hat dazu zwei Herren als Revisoren zu wählen. Als solche erlaube ich mir vorzuschlagen die Herren Dr. Langbein und Dr. Feddersen. (Die Versammlung stimmt dem zu.)



Nach unseren statutarischen Vorschriften scheiden diesmal aus dem Vorstande nach dreijähriger Amtsthätigkeit aus die Herren Nernst, von Miller und Ihr Vorsitzender. Ich möchte vorschlagen, dass wir diese Wahl erst morgen vornehmen. Ich möchte nur heute bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ich mich genötigt sehe, auf eine event. Wiederwahl zum ersten Vorsitzenden zu verzichten. Sie wissen m. H., dass für mich die Last der Arbeit im Laufe der Jahre eine sehr grosse geworden ist. Sie können überzeugt sein, dass ich Ihnen diese Erklärung mit schwerem Herzen gebe, nachdem ich vier Jahre, die ich als eine Zeit grössten geistigen und persönlichen Gewinnes empfunden habe, die Gesellschaft zu leiten die Ehre gehabt habe. Diesen Entschluss kann ich aber nicht rückgängig machen. Ich bin durch die an mich herangetretenen sonstigen Berufspflichten eben gezwungen, das Amt auf andere Schultern zu legen. Ich bitte also, die Frage wegen Besetzung dieses Amtes mit in Erwägung zu ziehen.

Auf der Münchener Versammlung der Gesellschaft haben Sie uns beauftragt, Erhebungen über elektrische Masseinheiten anzustellen. Ich muss Ihnen mitteilen, dass wir in dieser Beziehung bisher nichts gethan haben, einerseits weil wir durch andere dringende Geschäfte in Anspruch genommen waren, andererseits waren die Arbeiten der Reichsanstalt über die Grundwerte der Leitfähigkeit von Elektrolyten abzuwarten, und deren Mitteilungen sind erst in diesen Tagen erschienen. Ich bitte also, dass Sie heute den Auftrag an den Vorstand erneuern und glaube schon heute versprechen zu dürfen, bei der nächsten Versammlung mit befriedigenderen Resultaten dienen zu können,

Ferner habe ich Ihnen mitzuteilen, dass der für Nordamerika in Aussicht genommene Vertreter nicht entsendet worden ist. Es ist uns bekannt geworden, dass angeregt worden ist, bei der deutschen Gesandtschaft in Washington einen technischen Berichterstatter einzustellen, und es erscheint uns zweckmässiger, die geplante Thätigkeit hier anzuknüpfen. (Die Versammlung erteilt ihr Einverständnis.)

Der dem Ehrungsrate im vorigen Jahre zur Verfügung gestellte Ehrenpreis von 600 Mark ist Herrn Professor Elbs für seine Arbeiten zuerkannt worden. Wir haben ihm den Preis zugesprochen, weil wir mit dieser Prämiierung gewissermassen Eile hatten; denn er wird bald so weit vorgeschritten sein, dass man ihm einen solchen Preis nicht mehr anbieten darf. Ich setze auch hiermit Ihr Einverständnis voraus. (Geschieht.)

Dann liegt uns noch der erste Bericht vor, den die Ortsgruppe Frankfurt über ihre Thätigkeit gegeben hat. Da die Zeit aber ausserordentlich kurz ist, werden wir den Bericht in dem Vereinsorgan zur Veröffentlichung bringen.

Es ist weiter eine Einladung des Vereins deutscher Chemiker zur Hauptversammlung vom 1. bis 4. Juni in Darmstadt eingegangen. Sie wissen, dass ein gewisses verwandtschaftliches Verhältnis zwischen dieser Gesellschaft und uns besteht und ich möchte bitten, dass recht viele von unseren Mitgliedern sich an der Versammlung beteiligen möchten.

Wir haben endlich noch die Wahl eines Versammlungsortes für unsere nächstjährige Hauptversammlung vorzunehmen. Der Vorstand hat diese Frage bereits erwogen und empfiehlt Ihnen Aachen zu wählen und als Zeit die 2. Hälfte der Pfingstwoche. Dort sind mehrere Mitglieder, Classen und Borchers, und wir haben eine industriereiche Umgebung in Augenschein zu nehmen. — Mit dem Vorschlag ist die Versammlung einverstanden. —

Damit sind die geschäftlichen Angelegenheiten erledigt und wir treten in die wissenschaftliche Tages-Ordnung ein.

Herr Geh. Rat Prof. Dr. Hittorf-Münster: Hochansehnliche Versammlung!

Die Physiker haben bis jetzt in ihren elektromotorischen Studien vorzugsweise die Metalle berücksichtigt, welche elektrolytisch leitende Verbindungen eingehen. Die Körper, deren Verbindungen nicht elektrolytische sind, wurden bisher sehr wenig berücksichtigt. Der Grund hierfür ist leicht zu erkennen. In der Mehrzahl sind die Elemente, die sich so verhalten, Isolatoren und die wenigen, die elektrisch leiten, sind bis vor wenigen Jahren nur im pulverförmigen Zustande oder als dünne Plättchen dargestellt worden. Dies war für genaue Untersuchungen ein wenig günstiger Zustand. Bekanntlich hat Moissan in den letzten Jahren durch den elektrischen Ofen diese Metalle, deren Schmelzpunkt so hoch liegt, dass sie mit früheren Mitteln nicht flüssig wurden, in geschmolzenem Zustande erhalten. Ein Mitglied unserer Gesellschaft, Herr Dr. Hans Goldschmidt aus Essen,



stellt auf ganz anderem Wege solche Metalle dar. Wie Sie noch im Laufe dieser Sitzung sehen werden, hat er ein praktisches Verfahren, das durch Aluminium die Oxyde reduziert und durch Benutzung der grossen Wärmeentwicklung Temperaturen erzielt, welche das reduzierte Metall gleichzeitig im flüssigen Zustande hervorgehen lassen.

Wir haben hier ein Metall in prächtigem Zustande vor uns: das Chrom, von dem ich im Herbste des vorigen Jahres von dem genannten Herren in liebenswürdiger Weise 2 Stücke zum Geschenk erhielt. Ich habe im Laufe des verflossenen Winters diese untersucht und werde die Erfahrungen, die ich am Chrommetalle gemacht, Ihnen hier kurz mitteilen.

ÜBER DAS ELEKTROMOTORISCHE VERHALTEN DES CHROMS.

Bekanntlich bildet dieses Element drei bestimmte und vielfach untersuchte Verbindungsstufen, welche durch das stark basische Oxydul $Cr\,O$, das Oxyd $Cr_2\,O_3$ und die Chromsäure $Cr\,O_3$ in der Sauerstoffreihe vertreten sind, wenn wir von der unbeständigen Überchromsäure hier absehen.

Kommt das Chrommetall mit stärkeren Lösungen von Salzsäure zusammen, so tritt unter Erwärmung lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und es bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe, das mit blauer Farbe leichtlösliche Chromchlorür. Ist die Säure verdünnter, so bedarf es der Erhöhung der Temperatur, damit die Auflösung erfolgt; aber Siedhitze genügt, um auch in sehr schwacher Lösung noch starke Wasserstoffentwicklung zu veranlassen. Reines Wasser ist dagegen ganz indifferent; auch bleibt Chrom an der Luft bei niederer Temperatur glänzend und läuft nicht an. Dies erfolgt erst in der Glühhitze; es bilden sich dann gelbe und blaue Oxydschichten, wie auf Stahl. Wie $Cl\,H$ verhalten sich $Br\,H$, $Fl\,H$ und selbst $J\,H$. Ebenso lösen verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure das Metall beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugen damit die Oxydulsalze. Die Lösung von $SO_4\,Cr$ besitzt dieselbe Farbe wie die der Haloidsalze, während die Farbe des oxalsauren Chromoxyduls an diejenige der Übermangansäure erinnert. Die konzentrierte Schwefelsäure greift erst, stärker erhitzt, unter Entwicklung von SO_2 das Metall an. Salpetersäure, Chlorsäure und Überchlorsäure sind dagegen ohne alle Einwirkung, welches auch ihre Stärke und Temperatur ist. Ebenso greifen Lösungen der Phosphorsäure, Chromsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure sowie von Ätzkali und Natron Chrom weder in der Kälte noch beim Erhitzen bis zum Sieden an.[1])

§ 1. Die Verbindungswärmen des Chroms, welche noch nicht bestimmt sind, deren Ermittelung aber jetzt keine Schwierigkeit mehr bieten kann, werden nicht unbeträchtlich sein. Gemäss jenem Verhalten und der Erfahrung Wöhler's, dass Chrom aus seinen geschmolzenen Salzen von Zink metallisch ausgeschieden wird, erwartete ich, dass es in der elektrischen Spannungsreihe als positives Metall nur dem Zink nachstehen werde. Zu meiner Überraschung zeigte es sich aber bei gewöhnlicher Temperatur in den Lösungen, in welchen es keine Wasserstoffentwicklung veranlasst, nicht nur elektronegativ gegen Zink, sondern auch gegen Cadmium, Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber.

Es ist ferner ganz indifferent gegen die Lösungen der neutralen Salze dieser Metalle, selbst wenn sie bis zum Sieden erhitzt werden. Auch Gold- und Platinchlorid, Palladiumchlorür werden von ihm nicht zersetzt. Nur in den Lösungen von $Hg\,Cl_2$, $Cu\,Cl_2$, $Cu\,Br_2$ bewirkt es in der Siedhitze die Reduktion auf $Hg\,Cl$, $Cu\,Cl$, $Cu\,Br$. Es verhält sich daher hier wie Silber und tritt überhaupt bei niederer Temperatur wie ein edles Metall auf.

§ 2. Ich benutzte nun dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur als Anode bei der Elektrolyse der Lösungen, in welchen es indifferent ist, keinen Wasserstoff entwickelt. Es geht hier in den meisten Fällen eine Verbindung ein; diese ist aber nicht eine seiner niederen Verbindungsstufen sondern stets die höchste, die Chromsäure; gelbe Schlieren fallen von seiner Oberfläche herab.

Um quantitativ diese merkwürdige Thatsache festzustellen, benutzte ich das beistehende einfache Glasgefäss. Die Flüssigkeiten mit den Elektroden befinden sich, voneinander getrennt, in den Röhren (*a* und *b*), welche in dem **U**-förmigen Verbindungsstück (*c*) eingeschliffen sind und unten durch aufgekittete dünne Thonplatten sich, wenn nötig, schliessen lassen. Die eine Röhre mit dem gewogenen Chromstück, sowie das Verbindungsglas wurden mit der

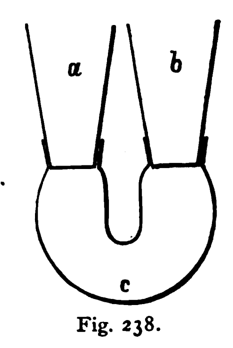


Fig. 238.

[1]) Vergl. Moissan, Le four électrique, p. 206.

Lösung des Salzes oder der Säure beschickt, während die andere Röhre mit der Platinkathode eine spezifisch leichtere Flüssigkeit, meist die verdünntere Lösung des Salzes oder seiner Säure aufnahm. Neben diesem Gefässe wurde ein Silbervoltameter und ein Siemens'sches Galvanometer in den Strom einiger Akkumulatoren aufgenommen. Nachdem letzterer eine genügende Zeit hindurchgegangen war, wurden das aufgelöste Chrom aus dem Verluste, sowie das gleichzeitig abgeschiedene Silber bestimmt.

In der Tabelle I sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Salz	Reduziertes *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr_{1/6}$
1.	$Cl K$	0,5635	0,0526	0,0454
2.	$Br K$	0,3361	0,0275	0,0271
3.	$Fl K$	1,1119	0,0991	0,0896
4.	$Cy K$	0,3922	0,0327	0,0316
5.	$SO_4 K_2$	0,4059	0,0352	0,0327
6.	$NO_3 K$	0,5084	0,0441	0,0409
7.	OHK	0,4136	0,0349	0,0333
8.	$Cl H$	1,5153	0,1293	0,1221
9.	$Cl H$	0,6196	0,0529	0,0499
10.	$NO_3 H$	1,3682	0,1168	0,1103
11.	$SO_4 H_2$	1,1758	0,1157	0,0948
12.	$C_2 O_4 H_2$	0,3359	0,0313	0,0271
13.	$J K$	0,1792	0	
14.	$S Cy K$	0,1038	0	

In allen Lösungen beträgt der Verlust der Chromanode etwas mehr, als dem reduzierten Silber äquivalent ist und der Formel $Cr_{1/6}$ entspricht. Die letzte Reihe der Tabelle giebt die aus dem Silbergewichte berechneten Verluste, indem als Atomgewicht des Chroms die Zahl 52,2 genommen wurde. Dieser Unterschied ist durch die Unreinheit des benutzten Chrommetalls bedingt. Es enthält nämlich 3,5 Prozent Eisen, etwa 0,1 Prozent Silicium und eine Spur Mangan, Stoffe, welche zum Teil aus dem zur Reduktion verwendeten Aluminium stammen werden. Von Aluminium selbst ist das Chrom frei. Versetzt man die gelbe Lösung, welche bei der Elektrolyse um die Anode sich gebildet hat, mit Ammoniak, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, welcher die aufgelösten fremden Stoffe enthält. Für Nr. 8, die Lösung, welche etwa 2 Proz. Salzsäure enthielt, habe ich denselben näher untersucht. Er wurde mit den geschmolzenen Salzen $CO_3 Na_2 + CO_3 K_2$ behandelt, da Chromsäure von Eisenoxyd bei der Fällung durch NH_3 festgehalten und hierdurch erst entfernt wird. Der unlösliche Teil, welcher aus $Fe_2 O_3$ wesentlich bestand, wog nach dem Auswaschen und Glühen 0,0169 g und enthielt also 0,0118 g *Fe*, welches äquivalent mit 0,0037 $Cr_{1/6}$ ist.

Wird von dem gefundenen Verluste der Anode	0,1293 g
diese Menge *Fe* abgezogen	0,0118 „
und zum Reste	0,1175 g
das dem *Fe* äquivalente $Cr_{1/6}$	0,0037 „
addiert, so erhält man	0,1212 g
oder nahezu den oben berechneten Verlust	0,1221 „

Der von der Anode aufgelöste Teil enthält daher 9,1 Proz. Eisen, oder fast dreimal so viel, als im gleichen Gewicht des Metalls sich findet.

Wie die Tabelle I lehrt, entsteht in gewöhnlicher Temperatur an der Chromanode in den 12 ersten Salzen, wie verschieden auch ihre Anionen sind, stets die höchste Oxydationsstufe, die Chromsäure.

Um dies zu erklären, kann man annehmen, dass die vom Strome ausgeschiedenen Anionen unter der Mitwirkung des Chroms das Lösungswasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff vereinigen, während Chrom mit dem Sauerstoff Chromsäure bildet. Denn bei Abwesenheit des Chroms zerlegen nur Fluor und die Anionen der Sauerstoffsalze nach unseren elektrochemischen Erfahrungen das Wasser. Das vom Strom abgeschiedene Chlor zersetzt dann dasselbe nur in verdünnten Lösungen und scheidet nur in geringer Menge Sauerstoff an der Anode aus. Brom und Cyan vermögen dies noch weniger.

Es wäre aber auch möglich, dass die Salzbildner hier mit dem Chrom direkt die höchste Verbindungsstufe eingehen und diese dann durch Austausch mit dem Wasser die Wasserstoffverbindung und die Chromsäure erzeugen. Man wird gegen diese Auffassung einwenden, dass jene Verbindungen unbekannt, bis jetzt nicht dargestellt sind. Aber wir wissen, wie leicht sich die entsprechenden Verbindungen, die Chlor- und Fluor-Chromsäuren ($Cr O_2 Cl_2$ und $Cr O_2 Fl_2$) bilden und dass diese mit dem Wasser sich sogleich in obiger Weise zersetzen.

Bei den Sauerstoffsalzen tritt nur der Sauerstoff mit dem Chrom in Vereinigung, während die Säure frei in der Lösung bleibt.

In der Lösung von *JK* und *S Cy K* (Nr. 13 und 14) erscheinen die abgeschiedenen Anionen Jod und Schwefelcyan unverbunden, die Chromanode erleidet keinen Verlust. Dies gilt für die

Lösung aller Jodmetalle, auch für diejenige des Jodwasserstoffs, was ich noch besonders festgestellt habe. Dieses Verhalten der Jodwasserstofflösung ist recht charakteristisch für das Chrom unter obigen Verhältnissen, da es dieselbe Lösung beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zerlegt und mit dem Jod dann die niedrigste Verbindungsstufe, Chromjodür, bildet.

Merkwürdig ist auch die Bildung der Chromsäure in den verdünnten Lösungen von ClH, BrH, FlH, SO_4H_2 und $C_2O_4H_2$, da diese Säuren bei verhältnismässig geringer Temperaturerhöhung unter lebhafter Wasserstoffentwicklung die niedrigste Verbindungsstufe mit dem Chrom geben.

Man kann sich leicht überzeugen, dass Chrom als Anode mit reiner metallischer Oberfläche der Bildung der gelben Chromsäure unterliegt und dass kein basisches Oxyd oder Superoxyd erkennbar auftritt. Macht man nämlich, z. B. in der Lösung von ClH, Chrom zuerst zur Kathode mit lebhafter Wasserstoffentwicklung und sodann durch Umkehrung der Stromrichtung zur Anode, so fallen sogleich die gelben Schlieren herab. Oxydschichten, wie sie Chrom durch Glühen an der Luft annimmt, reduziert aber der Wasserstoff sogleich, lässt sie nicht bestehen.

§ 3. Um das elektromotorische Verhalten des Chroms genauer festzustellen, wurde das nämliche Glasgefäss mit aufgekitteten dünnen Thonplatten benutzt. Die eine Röhre nahm die Salzlösung und das Metall, die andere eine Lösung von NO_3Ag mit einem Blech von chemisch reinem Silber auf, während das U-Gefäss eine spezifisch schwerere Lösung von NO_3Na enthielt. In den Strom des so gewonnenen konstanten galvanischen Elementes wurde der Widerstand von 30000 S. E. nebst dem Siemens'schen Sinusgalvanometer aufgenommen. Die Sinus der Ablenkungswinkel können hier bei dem grossen Widerstand den elektromotorischen Kräften proportional gesetzt werden. Durch Vergleichung mit einem Cadmium-Normal-Element erfolgte die Zurückführung auf Volt.

Die Tabelle II giebt die elektromotorischen Kräfte für zwei Kombinationen und einige Metalle, welche wir später gebrauchen werden.

Chrom giebt keine Ablenkung, wenn es als Anode gedient und nach Abspülung der Chromsäure durch destilliertes Wasser in die Kombinationen gebracht wird. Hat es diese Behandlung vorher nicht erfahren, so erfolgt vielfach eine Ablenkung durch dasselbe. Diese nimmt aber langsam ab. Die Abnahme wird beschleunigt, wenn man den Strom ohne den grossen Widerstand schliesst, und wird nach einiger Zeit Null. Wir kommen § 10 hierauf zurück.

Tabelle II.

Elektromotorische Kräfte bei 5° C. der Kombinationen:

a) $M/ClK(1)$, NO_3Na, $NO_3Ag(1)/Ag$
b) $M/NO_3Na(1)$, NO_3Na, $NO_3Ag(1)/Ag$

Anode	Kombination a		Kombination b	
M.	Abl. des Galv.	Volt	Abl. des Galv.	Volt
Amalg. Zink	Sin 38,7°	1,534	Sin 36,9°	1,473
Cadmium	„ 23,4	0,974	„ 21	0,879
Blei	„ 27,25	1,123		
Eisen	„ 22,9	0,955	„ 21,8	0,911
Zinn	„ 24,3	1,010	„ 21,2	0,887
Kupfer	„ 16,3	0,689	„ 11,5	0,489
Chrom	„ 0		0	
Normal-Cadmium-Element:			„ 24,55	1,0194

Sind die Lösungen der freien Säuren so verdünnt, dass Chrom keine Wasserstoffentwicklung giebt, und werden sie statt ClK und NO_3Na in die Kombinationen aufgenommen, so verhalten sie sich mit Chrom bei niederer Temperatur ebenso. Sind dieselben aber so stark, dass Chrom Wasserstoff entwickelt, so giebt die Kombination bei Einschaltung von 30000 S. E.: Sin 25,5° oder 1,056 V., und übertrifft diejenige mit Cadmium.

Die Kombination Cr/JK, NO_3Na, NO_3Ag/Ag hat eine Stärke von Sin 6° bis Sin 10,5°, je nach der Konzentration. Es rührt dies daher, dass diese Elektrolyte, wie ich früher gezeigt[1]), zwischen inaktiven Metallen elektromotorische Kräfte von 0,22 bis 0,44 Volt besitzen. Jod und Silber, welche beim leitenden Schluss der Kombination frei werden, haben eine Lösungswärme, welche nicht unbeträchtlich ihre Verbindungswärme übersteigt.

§ 4. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wie schon bemerkt, die Bildung der Chromsäure eine nicht unbeträchtliche Wärmequelle abgiebt, wenn auch ihre Grösse noch nicht bestimmt ist. Ist das Chrom nicht Anode, so findet in den Lösungen der Tabelle I keine Einwirkung auf dasselbe statt. Es äussert keine der Wärmeentwicklung entsprechende elektromotorische Kraft und befindet sich in einem Zustande, den ich daher als elektromotorisch inaktiven oder kurz als inaktiven bezeichnen will.

Die Chromsäure und die ihr entsprechenden Verbindungen der Salzbildner sind keine Elektrolyte.

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie X, S. 604.



Die Elemente, welche sich ebenso verhalten, treten in der Mehrzahl als Isolatoren auf. Nur wenige leiten hinreichend, um ihre elektromotorischen Kräfte untersuchen zu können. Zu diesen gehören Wolfram und Vanad, welche jetzt durch die verdienstvollen Arbeiten von Moissan in geschmolzenem Zustande dargestellt sind. Ich erwarte, dass diese Metalle ebenfalls ans Ende der Spannungsreihe neben Platin sich stellen, obgleich die Bildung ihrer Verbindungen eine ansehnliche, wenn auch noch nicht gemessene Wärmequelle abgiebt.[1]) Die gut leitende Kohle verdankt wahrscheinlich ebenfalls jenem Umstande ihr analoges elektromotorisches Verhalten. Wir hätten dann hier eine chemisch bestimmt charakterisierte Klasse von Metallen, deren Verbindungsenergie vielleicht sich gar nicht in elektrische umwandelt.

Um hierüber genauere Auskunft zu erhalten, habe ich durch jede der beiden Kombinationen:

a) $Cr/Cl\,K\,(1),\ NO_3Na,\ NO_3Ag\,(1)/Ag$

b) $Cr/NO_3Na\,(1),\ NO_3Na,\ NO_3Ag\,(1)/Ag$

den Strom mehrerer Daniell'scher Elemente geleitet und die Gegenkraft, welche auf den Durchgang verwendet wird, bestimmt. Diese ohne Diaphragmen aufgebauten Daniell wurden bereits früher beschrieben.[2]) Die Messung geschah nach der Ohm'schen Methode am Sinusgalvanometer.

Bei der Temperatur 8° C. gaben 2 D.

bei Einschaltung von 598,08 S. E.: sin 23°

" " " 298,59 " " 46,2,

daraus berechnet sich als elektromotorische Kraft 2 D.: $252 = 2 \times 126$.

Als der Strom der beiden D. durch die Kombination a floss, wurde

bei Einschaltung von 298,59 S. E.: sin 21°

" " " 99,48 " " 34,3

erhalten, daraus folgt die elektromotorische Kraft 2 D. — C. = 200,96.

Daher beträgt die Gegenkraft C.: $51{,}04 = \frac{51{,}04}{126{,}00} = 0{,}405$ D. Als 4 Daniell benutzt wurden, ergab sich 4 D.: $507{,}47 = 4 \times 126{,}87$. Ging der Strom derselben durch die Komb. a, so wurde 4 D. — C. $= 453{,}75$ und daher C. $= 53{,}72 = \frac{53{,}72}{126{,}87} = 0{,}424$ D. gefunden.

[1]) Sollte ich in Besitz derselben gelangen, so werde ich sie wie Chrom näher untersuchen. Auch Uran verdient eine Bearbeitung und stellt interessante Verhältnisse in Aussicht.

[2]) Zeitschrift für phys. Chemie X, S. 602.

Bei beiden Bestimmungen gab die Chromanode gelbe Chromsäure, kein Gasbläschen trat an ihr auf.

Es wurden nun die letzten Messungen wiederholt, nachdem das Chrom durch ein dünnes Blech von reinem Platin ersetzt war, an dem Chlor in freiem Zustande sich entwickelte. Hier wurde erhalten:

$$4\ \text{D.} - \text{C}'. = 440{,}2,$$

$$\text{daher C}'. = 67{,}27 = \frac{67{,}27}{126{,}87} = 0{,}530\ \text{D.}$$

Ohne Zweifel würde der Unterschied der Gegenkräfte der Kombinationen mit den Anoden *Cr* und *Pt*, von welchen die erstere das Chlor bindet, die letztere nicht, kleiner ausgefallen sein, wenn das Chrom chemisch rein, frei von Eisen gewesen wäre. Es wird Interesse haben, die Bestimmungen mit solchem Materiale zu wiederholen.

Bei der Kombination b ergaben analoge Messungen mit 2 Daniell die Gegenkräfte 0,427 D. und 0,502 D., je nachdem *Cr* oder *Pt* die Anode bildeten.

§ 5. Nach der zweiten Erklärung, welche im § 3 für die Entstehung der Chromsäure aufgestellt ist, muss erwartet werden, dass die Elektrolyse der Chlor-Brom-Fluor-Cyan-Salze die noch nicht dargestellten höchsten Verbindungsstufen dieser Salzbildner mit dem Chrom liefern wird, wenn dabei das Wasser, welches ihre Unbeständigkeit bedingt, ausgeschlossen ist. Es sind also jene Salze nicht gelöst, sondern geschmolzen der Elektrolyse zu unterwerfen und Chrom als Anode zu benutzen.

Zu dem Ende befand sich auf dem Boden eines kleinen Porzellantiegels ein Stückchen Wismuth, um als Kathode das austretende Alkalimetall aufzunehmen. In dasselbe tauchte ein mit einem Porzellanröhrchen umgebener Eisendraht und stellte die Verbindung nach aussen her. Das Salz im übrigen Raume des Tiegels nahm, nachdem es geschmolzen war, das gewogene Chromstück auf. Letzteres war an einem Platindraht so aufgehängt, dass dieser nicht mit dem Inhalt des Tiegels in Berührung kam. Beim geschmolzenen $Zn\,Cl_2$ wurde als Kathode ein Platinblech eingetaucht, an dem sich das Zink ausschied.

Ein ganz anderes Resultat, als das erwartete, stellte sich ein. Die ausgeschiedenen Anionen jener Salze bildeten jetzt mit dem Chrom die niedrigste Verbindungsstufe: das Chrom erfuhr einen dreimal so grossen Verlust, als oben bei der Elektrolyse ihrer Lösungen, wie die Tabelle III lehrt:

Tabelle III.

	Salz geschmolzen	reduz. Ag.	Verlust des Chroms gefunden	ber. als $Cr^1/_2$
Nr. 1.	$ClK + ClNa$	0,4659	0,1157	0,1126
„ 2.	BrK	0,6997	0,1703	0,1692
„ 3.	JK	0,4820	0,1321	0,1165
„ 4.	Cl_2Zn	0,0726	0,0183	0,0176
„ 5.	Cl_2Zn	0,5443	0,1356	0,1316

Da die Luft bei diesen Versuchen ungehinderten Zutritt hat, so wurden die entstehenden Chromsalze grün gefärbt, indem sie sich teilweise höher oxydierten.

Im geschmolzenen CyK verband sich das Cyan nur zum Teil mit dem Chrom, ein anderer Teil entwich als Gas.

Das leicht schmelzbare Rhodankalium verhält sich hier wie in der Lösung: das ausgeschiedene Schwefelcyan verbindet sich nicht mit dem Chrom.

§ 6. Dieses veränderte Verhalten des Chroms als Anode steht in engstem Zusammenhange mit der Thatsache, dass die Salze des § 1, welche unser Metall in ihren Lösungen nicht zersetzt, von ihm reduziert werden, wenn sie geschmolzen die höhere Temperatur angenommen haben. Hiervon habe ich mich überzeugt bei den geschmolzenen Verbindungen: $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $CuCl$, $AgCl$, $PbCl_2$ u. a. Es entsteht jedesmal die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms, welche durch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft eine grüne Färbung annimmt.

§ 7. Bei vielen Salzen tritt diese Änderung im Verhalten des Chroms schon in der wässerigen Lösung bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur ein.

Am auffallendsten erfolgt sie bei Wasserstoffverbindungen der Halogene, wie geschildert wurde. In den stärkeren Lösungen derselben bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms mit und ohne Strom schon bei gewöhnlicher Temperatur; in den verdünnteren ist eine Erhöhung nötig, die aber nirgends die Siedhitze überschreitet. Man erkennt hierbei deutlich, dass, solange eine gewisse Temperatur, welche um so höher ist, je verdünnter die Lösung, nicht erreicht ist, das Chrom indifferent bleibt. Mit Eintritt derselben erfolgt dann plötzlich stürmisch die Wasserstoffentwickelung und die Auflösung als niedrigste Verbindungsstufe.

In den Lösungen von ClK, $ClNa$, $ClNH_4$, Cl_2Ba, Cl_2Ca, welche ich untersucht, und wahrscheinlich in den Lösungen der Chlorverbindungen aller Alkali- und alkalischen Erdmetalle tritt der Wechsel im Verhalten des Chroms, wenn es Anode ist, schon in der Nähe der Siedetemperatur ein. Durch einen einfachen Versuch, der sich für die Vorlesung eignet, lässt sich diese Änderung hier darlegen. So lange die Temperatur der Salzlösung niedrig ist, fallen gelbgefärbte Schlieren von der Chromanode herab. Nähert sich die Flüssigkeit der Siedhitze, so ändert sich die Farbe, und bläulich grüne Streifen treten auf.

Zur quantitativen Bestimmung enthielt der eine Schenkel einer U-Röhre die Lösung des Salzes; in dem andern lagerte auf derselben eine spezifisch leichtere Lösung von ClH. Um die Verdunstung einzuschränken, waren sie mit Korken verschlossen. In den erstgenannten Schenkel tauchte das gewogene Stück Chrom, an einem Platindraht befestigt, allein unter die Oberfläche der Flüssigkeit, während im zweiten ein Platinblech die Kathode abgab. Der hier freiwerdende Wasserstoff konnte durch eine kleine Öffnung im Korke entweichen. Die Erwärmung erfolgte im Wasserbade. Der Strom von 2 oder 3 Akkumulatoren, welcher hindurchgeleitet wurde, durchfloss ausserdem wieder das Silbervoltameter und das Siemens'sche Galvanometer. Ich teile die Ergebnisse mit, welche Lösungen von $BaCl_2$ und NH_4Cl geliefert haben.

Tabelle IV.

Chrom als Anode bei 100° C.

	gelöstes Salz	reduz. Ag	Verlust des Cr gefunden	ber. als $Cr^1/_2$
Nr. 1.	$BaCl_2$	0,2561	0,06305	0,06193
„ 2.	NH_4Cl	0,3319	0,0795	0,0802

Die Brom-Cyan-Fluor-Salze geben in der Siedhitze noch gelbe Chromsäure, wie die Tabelle V zeigt:

Tabelle V.

Chrom als Anode bei 100° C.

	gelöstes Salz	reduz. Ag	Verlust des Cr gefunden	ber. als $Cr^1/_6$
Nr. 1.	BrK	0,1855	0,01625	0,01495
„ 2.	CyK	0,3329	0,0275	0,0268
„ 3.	FlK	0,1428	0,0131	0.0115

Bei den Jodverbindungen der Alkalimetalle wird noch nicht in den Lösungen bei 100°C. alles ausgeschiedene Jod von der Chromanode zu Jodür gebunden; ein Teil wird frei, wie in niederer Temperatur. Dies zeigt sich deutlich an der Färbung der Schlieren und wird bestätigt von den beiden quantitativen Bestimmungen der Tabelle VI:



Tabelle VI.

Chrom als Anode bei 100° C.

	gelöstes Salz	reduz. *Ag*	Verlust des *Cr*. gefunden	ber. als $Cr^1/_2$
Nr. 1.	*JK*	0,2747	0,0385	0,0664
„ 2.	*JK*	0,2617	0,0431	0,0633

In den Lösungen der Chlorsalze der Metalle der Magnesiumgruppe giebt Chrom als Anode, soweit meine Untersuchung geht, bei 100° C. noch Chromsäure. Eine höhere Temperatur ist hier für den Wechsel erforderlich.

Sehr gut lässt sich dieses beim Chlorzink verfolgen, dass bekanntlich ausserordentlich leicht löslich in der Wärme ist. Durch fortgesetztes Eindampfen kann man den Siedepunkt seiner Lösung beliebig steigern und stetig bis zum Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes erhöhen. Solange die Lösung des Zinkchlorid unterhalb 130° C. bleibt, bildet das Chrom als Anode Chromsäure; die Umgebung desselben färbt sich gelb. Oberhalb dieser Temperatur entsteht Chromchlorür, grüne Färbung stellt sich ein. Ich habe im letzten Falle eine quantitative Bestimmung gemacht, die bereits unter Nr. 5 in die Tabelle III aufgenommen ist. Dem benutzten Zinkchlorid war Zinkoxyd zugesetzt, um freie Salzsäure sicher auszuschliessen.

Dem Chlorzink ähnlich verhielt sich Chlormagnesium. Die Lösungen, welche unter 105° C. sieden, gaben hier noch gelbe Chromsäure. Erst bei 107° C. entstanden grüne Schlieren.

Auch die Chlorverbindungen der leichter reduzierbaren Metalle von § 1, welche in der Siedhitze von Chrom nicht zersetzt werden, geben in dieser Temperatur an der Anode, wie in niederer, Chromsäure. Als Belege mögen dienen:

Tabelle VII.

Chrom als Anode bei 100° C.

	gelöstes Salz	reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr^1/_6$
Nr. 1.	$Cd\,Cl_2$	0,3848	0,0340	0,0310
„ 2.	$Cu\,Cl_2$	1,6470	0,1394	0,13275

§ 8. Die Bildung der Chromsäure geht parallel mit dem Unvermögen des Chrom, die Reduktion der leicht zersetzbaren Metalle nach § 1 zu bewirken.

Befindet sich jedoch das Chrom bei der Siedhitze gleichzeitig in Berührung mit einem der Salze *Cl K*, *Cl Na* u.s.w., welche ihm dann den neuen Charakter geben, so wird es aktives Metall und reduziert die Chlorverbindungen des *Cu*, *Au*, *Pd*, *Pt*. Unterhält man daher in einem Reagiergläschen die Lösung eines der letztgenannten Salze mit Chrom, welches als Anode Chromsäure gebildet hat, im Sieden, so tritt keine Reduktion ein, wie lange auch das Sieden dauert. Das Chrom ist inaktiv und hierzu unfähig. Giebt man aber nun eins der ersteren Salze reichlich hinzu, so wird es aktiv und scheidet in kurzer Zeit das leicht reduzierbare Metall gewöhnlich pulverförmig ab. Je weniger die Menge des zugefügten *Cl K* u.s.w. beträgt, desto langsamer erfolgt die Reduktion; sie wird zuletzt nicht mehr erkennbar. Nur so lange die höhere Temperatur dauert, geht sie vor sich und hört auf, wenn Erkaltung eintritt.

Die Salze, welche in der Siedhitze bei der Elektrolyse noch Chromsäure geben, haben diese Wirkung nicht.

Die Salze $Cd\,Cl_2$, $Pb\,Cl_2$ werden bei Zusatz von *Cl K* u.s.w. in der Siedhitze von Chrom noch nicht reduziert.

Wenn man die Lösung eines der Salze *Cl K* u.s.w. unter Zusatz eines leicht reduzierbaren, z. B. $Cu\,Cl_2$, mit Chrom als Anode der Elektrolyse in der Siedhitze unterwirft, so scheidet sich an der Anode rotes Kupfer aus. Der Verlust, welchen das Chrom jetzt erleidet, ist nicht unbeträchtlich grösser, als dem gleichzeitig reduzierten Silber nach der Formel $Cr^1/_2$ entspricht, da zur Elektrolyse der Reduktionsvorgang sich gesellt.

Chrom als Anode bei 100° C.

Salz gelöst	reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	ber. als $Cr^1/_2$
Cl K u. etwas $Cu\,Cl_2$	0,9127	0,2411	0,2207.

Erhitzt man Chrom in einer verdünnten Lösung von *Cl H* unter Zusatz von etwas $Cu\,Cl_2$ u.s.w., so erfolgt neben der Entwicklung des Wasserstoffs die Abscheidung des Metalles, aber beides verhältnismässig langsam. Erhitzt man aber die verdünnte Salzsäure nur mit Chrom, bis lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, und setzt jetzt die Lösung von $Cu\,Cl_2$ u.s.w. hinzu, so erfolgt die Reduktion viel rascher. Hier wird auch das Bleisalz zersetzt, nicht aber noch das des Cadmium.

§ 9. Indem das Chrom unter den mitgeteilten Verhältnissen chemisch aktiv wird, ändert es, wie zu erwarten, seine Stellung in der Spannungsreihe. Diese Änderung erfolgt nicht plötzlich in der Nähe der Siedhitze, sondern geht stetig mit der Erhöhung der Temperatur vor sich.

Es wurde das Glasgefäss mit der Kombination *a*

$Cr/ClK(1),\ NO_3Na,\ NO_3Ag(1)/Ag$

im Wasserbade erhitzt und die elektromotorische Kraft bei den wachsenden Temperaturen, wie früher, unter Aufnahme von 30,000 S. E. und des Sinusgalvanometers bestimmt. Folgende Ablenkungen wurden erhalten:

Temperatur	6	30	40	50	60	70	80	85	100°
Sinus	1	8	16,5	20,5	22,2	22,7	23,2	24	24,2 = 1,006 V.

Je verdünnter die Lösung des ClK, desto höher ist die Temperatur, bei welcher eine stärkere Änderung erfolgt. Als obige Lösung durch Zusatz von Wasser auf das sechsfache Volumen gebracht war und in der Kombination erwärmt wurde, ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur	10	45	65	72	74	76	79	86	89°
Sinus	0,2	1,2	2	5	10	15	18	19	21

Ganz anders ist bekanntlich das Verhalten der gewöhnlichen Metalle, welche in der Kombination *a* nur wenig ihre elektromotorische Kraft im Temperaturintervall 0—100° ändern. Ich lasse, um den Unterschied darzulegen, zum Vergleich mit Tabelle II einige Bestimmungen folgen:

Tabelle VIII.

Elektromotorische Kräfte der Kombination *a* bei 100° C.

Metall	Sinus	Volt
am. Zink	38,25°	1,539
Cadmium	25,9	1,072
Kupfer	18,5	0,778

Bei fallender Temperatur lassen sich obige Bestimmungen mit Chrom nicht machen, da der Zustand, welchen es bei höherer Temperatur annimmt, nicht sogleich, wie im nächsten Paragraphen näher erörtert werden wird, verschwindet.

Die Kombination *a* mit Chrom verhielt sich, nachdem die Lösung von ClK durch eine von 2 Prozent Salzsäure ersetzt war, beim Erwärmen im Wasserbade ähnlich. Bei 55°C. trat bereits lebhafte Wasserstoffentwicklung ein und sin 26,8° = 1,106 V. wurde am Galvanometer abgelesen. Diese Ablenkung blieb, als die Temperatur weiter bis 100° C. stieg. Je verdünnter die Salzsäure, desto näher dem Siedepunkte liegt die Temperatur, bei welcher die Wasserstoffentwicklung und die vollständige Aktivität des Chroms eintreten.

Die Kombination *a*: $Cr/ClK, NO_3Na, NO_3Ag/Ag$ bildet bei der Siedhitze ein konstantes galvanisches Element. Ich habe in den Strom desselben nach Entfernung der 30,000 S. E. ein Silbervoltameter aufgenommen und nach einiger Zeit den Verlust des Chroms, sowie das Gewicht des Silbers, welches er reduziert hatte, bestimmt. Folgende Zahlen wurden gefunden:

red. Ag	Verlust des Cr gefunden	ber. als $Cr^1/_2$
0,0654	0,0166	0,0158

In den geschmolzenen Halogensalzen hat das Chrom selbstverständlich ebenfalls eine grosse elektromotorische Kraft, ist aktiv und nimmt die entsprechende Stelle in der Spannungsreihe ein. In folgender Weise liess sich leicht ein konstantes Element aus geschmolzenem $ClK + ClNa$ bilden. Der Kopf einer kleinen irdenen Pfeife wurde so weit entfernt, dass nur eine Schale für die Aufnahme von etwas $ClAg$ übrig blieb. In letzteres taucht ein Platin- oder Silberdraht, welcher, von der Röhre des Pfeifchens umgeben, die Verbindung nach aussen vermittelte. Ein Chromstück und die Schale mit $ClAg$ wurden in das geschmolzene Salz getaucht und gaben mit 30,000 S. E. am Galvanometer: sin 24,6°.

In den Lösungen der Salze, welche bei 100° C. während der Elektrolyse an der Chromanode noch Chromsäure geben, welche aber bei etwas weiter gesteigerter Temperatur, wie die Chlorverbindungen der untersuchten Metalle der Magnesiumgruppe, Chromchlorür erzeugen, nimmt das Chrom in dem Intervall 0—100° C. stetig grössere elektromotorische Kräfte an, erreicht aber nicht den Wert, welcher bei ClK erhalten wurde.

Es giebt endlich Halogensalze, in deren Lösung das Chrom innerhalb des Intervalles 0—100° C. ganz unverändert inaktiv bleibt und keine grössere elektromotorische Kraft annimmt. So verhält es sich in der Lösung von BrK und der Chlorverbindungen der leicht reduzierbaren Metalle, von denen ich $CuCl_2$, $PdCl_2$ untersucht habe.

Um über die Temperatur, bei welcher das Chrom in diesen letztgenannten Salzlösungen aktiv wird und dieselben reduziert, etwas Näheres zu erfahren habe ich einige derselben mit Chromstückchen in dickwandige Glasröhrchen eingeschmolzen und über 100° C. erhitzt. Die Lösung von SO_4Cu zeigte sich noch unverändert, nachdem sie in der Temperatur 225° C. gewesen war. Dagegen enthielt die gleichzeitig erhitzte Lösung von $CuCl_2$ zahlreiche rote Cu-Teilchen. Die Lösung von $PdCl_2$ zeigte schon schwarze Metallabscheidungen, als sie die Temperatur 195° C. erfahren hatte.

§ 10. Von grossem Interesse ist noch die Thatsache, dass Chrom den aktiven Charakter, den es in Berührung mit geschmolzenen oder siedend heissen Chlorsalzen annimmt, nach der Trennung nicht sogleich verliert, sondern bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang behält.

Lässt man die Kombination *a* Cr/ClK, NO_3Na, NO_3Ag/Ag aus der Siedhitze erkalten, während in den Strom die 30,000 S. E. und das Sinusgalvanometer eingeschaltet sind, so bleibt die grosse Ablenkung bis zur gewöhnlichen Temperatur oft unverändert bestehen.

Weit beständiger wird der aktive Zustand, wenn man das Chrom einige Minuten bei noch höherer Temperatur mit Chlorsalzen in Berührung bringt. Ich tauche dasselbe gewöhnlich in geschmolzenes $ZnCl_2$ unter. Nach dem Herausziehen wird es in destilliertes Wasser geworfen, getrocknet und in die Kombination gebracht. Sind in dem Strom 30,000 S. E. und das Sinusgalvanometer, so beobachtet man meist dieselbe Ablenkung wie bei 100° C.

Diese elektromotorische Kraft nimmt hier langsam ab. Die Abnahme wird sehr beschleunigt, wenn man den eingeschalteten Widerstand verringert; nach Entfernung desselben geht es rasch in den inaktiven Zustand, wie er in den ersten Paragraphen beschrieben ist. Noch schneller erfolgt dies, wenn Chrom zur Anode eines durchgeleiteten stärkeren Stromes gemacht wird; es entsteht daher stets an demselben die gelbe Chromsäure.

Dient das in geschmolzenem $ZnCl_2$ aktiv gewordene Chrom nicht als Anode, so bewahrt es diesen Zustand sehr lange. Er äussert sich auch dadurch, dass Chrom dann allein ohne ClK u.s.w. die leicht reduzierbaren Metalle *Cu Pd* aus den Lösungen ihrer Salze bei 100° auszuscheiden vermag.

§ 11. Anders als die Halogensalze verhalten sich die Sauerstoffsalze gegen Chrom. Wie eingangs erwähnt, bildet unser Metall mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung Oxydulsalze und ist daher hier aktiv.

Unterwirft man aber die Lösungen der schwefelsauren und oxalsauren Alkalimetalle mit Chrom als Anode bei 100° der Elektrolyse, so bildet es Chromsäure. Als Beleg diene:

Chrom als Anode bei 100° C.

Salz	reduz. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	Verlust des *Cr* ber. als $Cr_{1/6}$
$C_2O_4K_2$	0,2931	0,0255	0,0236

Dasselbe erfolgte bei der Elektrolyse von geschmolzenen Sauerstoffsalzen:

Chrom als Anode.

geschmolz. Salz	reduz. *Ag*	Verlust der Anode gefunden	Verlust der Anode ber. als $Cr_{1/6}$
$SO_4Na_2 + SO_4Mg$	0,3243	0,0263	0,0261
$NO_3K + NO_3Na$	0,1253	0,0115	0,0101

Von den Sauerstoffsäuren, welche ganz indifferent gegen Chrom sind, lässt sich die Phosphorsäure in ihrer Lösung durch Eindampfen in der Temperatur sehr hoch steigern. Ich habe sie in einer Platinschale bis 300° C. erhitzt und vom Chrom, welches als Anode eines durchgeleiteten Stromes diente, in allen Temperaturen Chromsäure erhalten.

Mit diesem Verhalten steht in Einklang die Thatsache, dass die Kombinationen

b) $Cr/NO_3Na(1)$, NO_3Na, $NO_3Ag(1)/Ag$

c) Cr/SO_4K_2, NO_3Na, NO_3Ag/Ag

die elektromotorische Kraft so gut wie unverändert in ihrer Kleinheit beim Erhitzen bis 100° C. bewahren.

Auch in den geschmolzenen Sauerstoffsalzen wird Chrom nicht aktiv. Die Kombination: $Cr/$ geschmolzen $(NO_3Na + NO_3K)$, $ClAg/Ag$ zeigte keine bestimmte Ablenkung am Sinusgalvanometer mit 30000 S.E. Die Nadel schwankte zwischen $\pm$ 1,5°.

Ist Chrom durch Einlegen in geschmolzenes $ZnCl_2$ aktiv geworden und wird es nach dem Erkalten und Abspülen in obige Kombinationen b) und c) der Lösungen von Sauerstoffsalzen gebracht, so erhält man bei Einhaltung von 30000 S.E. am Sinusgalvanometer zuerst: sin 22,5°. So lange die Stromstärke durch den grossen Widerstand klein bleibt, ist die Abnahme der Ablenkung eine langsame; sie betrug z. B. noch nach 6 Minuten sin 20°. Wird der Widerstand aber entfernt, so verschwindet der aktive Zustand rasch, wie für die Kombination a) in § 10 beschrieben ist.

Die Kombination b) habe ich benutzt, um einige weitere Aufklärungen über die elektromotorischen Zustände des Chroms zu erhalten.

Es scheint, dass der aktive Zustand unseres Metalles sein ursprünglicher ist. Zu diesem Schlusse führen nämlich folgende Erfahrungen.

Chrom, welches als Anode eines stärkern Stromes bei gewöhnlicher Temperatur gedient und Chromsäure gebildet hat, ist, wie oben erörtert, elektromotorisch inaktiv und giebt nach sorgfältiger Abspülung mit destillirtem Wasser in die Kombination b) aufgenommen, keine Ablenkung des Galvanometers.



Erzeugt man nun an einem solchen Stück, während es in der Luft sich befindet, eine frische Bruchfläche und bringt es mit derselben in die Kombination bei Einschaltung von 30000 S. E., so erhält man Ablenkungen > sin 20°, die aber so rasch abnehmen, dass eine Einstellung der Nadel nicht möglich ist.

Ganz besonders schnell wird wieder die Abnahme nach Entfernung des Widerstandes. Diese Veränderungen erfolgen hier unvergleichlich schneller als am Chrom, welches durch Einlegen in geschmolzenes $Zn\,Cl_2$ aktiv geworden ist.

An der Luft nimmt die Aktivität der frischen Bruchfläche nur langsam ab. Als dieselbe nach der Gewinnung einen Tag gelegen und nun in die Kombination gebracht wurde, konnte ich noch eine Ablenkung > sin 15° feststellen.

Der aktive Zustand, den Chrom in geschmolzenem $Zn\,Cl_2$ annimmt, erhält sich an der Luft noch länger. So fand ich für ein Stück, welches 17 Stunden gelegen, zuerst sin 15° und nach 48 Stunden noch sin 14°.

§ 12. Chrom, welches gegen die Lösungen von Ätzkali und Natron, wie schon angegeben, ganz indifferent selbst in der Siedhitze bleibt, äussert in der Kombination, welche diese Lösungen enthält: $Cr/\,OHNa,\ NO_3\,Na,\ NO_3\,Ag/Ag$, eine nicht unbedeutende elektromotorische Kraft. Bei 10° C. gab dieselbe mit 30000 S. E. am Sinusgalvanometer: sin 8,8°. Als ihre Temperatur im Wasserbade gesteigert wurde, traten folgende Zunahmen ein:

Temp.	20	25	30	35	45	50	55	65	71	75	85°
Sinus	9,5	10	10,8	11,3	12,6	13	14	15,5	16	16,6	17

Als das kaustische Natron im Silbertiegel geschmolzen war, und Chrom nebst der Pfeifenschale, welche mit $(NO_3\,K + NO_3\,Na)$ sowie $Cl\,Ag$ und dem Platindraht beschickt war, eintauchten, gab das Sinusgalvanometer bei 30000 S. E.: sin 15°.

Die Kombination machte ihre selbständige elektromotorische Kraft auch geltend, als sie bei gewöhnlicher Temperatur in den Strom von 2 Daniell-Elementen aufgenommen wurde. Während in den früher (§ 4) benutzten Kombinationen a) und b) ein Teil der elektromotorischen Kraft der Daniell für den Durchgang verbraucht wurde und daher dieselbe vermindert erschien, trat hier eine Vergrösserung ein. Es wurde gefunden:

$$\begin{array}{rl} 2\ \text{D.} + \text{C}'. & = 298{,}17 \\ 2\ \text{D.} \quad & = 255{,}76 \\ \hline \text{Daher C}'. & = \ 42{,}41 = 0{,}332\ \text{D.} \end{array}$$

Zur Bildung der Chromsäure gesellt sich die Vereinigung derselben mit dem Natron als Wärmequelle.

Der Zustand, welchen das Chrom bei Berührung mit der Lösung der kaustischen Alkalien annimmt, besteht nach der Trennung ebenfalls einige Zeit fort. Als es in der kochenden Lösung gelegen hatte, gab es nach dem Erkalten und der Abspülung in der Kombination b) des vorigen Paragraphen mit 30000 S. E. am Galvanometer: sin 13°, und als es in derselben Lösung von gewöhnlicher Temperatur gewesen war: sin 10°.

§ 13. Unter den bis jetzt beschriebenen Bedingungen bildete das metallische Chrom stets entweder die höchste oder die niedrigste Verbindungsstufe. Die mittlere wird erhalten, wenn man Lösungen von Chlormetallen in Alkohol absolutus mit Chrom als Anode der Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur unterwirft. Es diente mir eine starke Lösung von $Zn\,Cl_2$, welche mit einem Platinblech als Kathode in einem Becherglase sich befand. Die Flüssigkeit leitet, wie ich aus meinen Arbeiten über die Wanderungen der Ionen wusste, sehr schlecht. 20 Akkumulatoren schieden in 15 bezüglich 30 Minuten die Quantitäten der Tabelle aus. Da der Strom den Alkohol sehr stark erwärmt und leicht zum Kochen bringt, so muss für Abkühlung gesorgt werden.

Tabelle IX.

Elektrolyse einer alkoholischen Lösung.

Salz	Reduc. *Ag*	Verlust des *Cr* gefunden	Verlust des *Cr* ber. als $Cr\ ^1/_3$
$Zn\,Cl_2$	0,2249	0,0389	0,0363
$Zn\,Cl_2$	0.3117	0,04915	0,0502

Es entsteht hier $Cr\,Cl_3$, welches löslich ist und die Flüssigkeit schön grün färbt.

Die Lösungen der Jodmetalle in Alkohol absolutus ($J_2\,Cd$ wurde von mir benutzt) verhalten sich wie die wässerigen. Jod scheidet sich unverbunden ab, die Chromanode erleidet keinen Verlust.

Als Chrom, welches zu diesen Bestimmungen gedient hatte, nach der Abspülung mit Alkohol und Wasser, sowie dem Trocknen mittels Löschpapier in die Kombination b) mit 30000 S. E. gebracht wurde, gab es sin 6°. Die Ablenkung nahm wie in den früheren Fällen sogleich ab.

§ 14. In der Beschreibung des Verhaltens des Chroms bin ich im wesentlichen dem Gange gefolgt, welchen meine Untersuchung genommen hatte, und teilte die mit den einfachsten Mitteln gewonnenen Thatsachen, unbeeinflusst von einer Theorie, mit.



Es wird zweckmässig sein, in einem Rückblicke die Erfahrungen kurz zusammenzufassen und zu einigen Schlüssen zu benutzen.

Chrom als Anode kann je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel bei demselben Elektrolyten jede seiner drei Verbindungsstufen bilden; seine Oberfläche befindet sich dabei in verschiedenen Zuständen, welche nach der Trennung eine gewisse Zeit hindurch sich erhalten.

Am stabilsten erscheint bei gewöhnlicher Temperatur der elektromotorisch inaktive Zustand. Dieser ist schon lange beim Eisen bekannt und wird hier gewöhnlich als passiver bezeichnet. Gegenwärtig gilt mit Recht für dieses Metall als festgestellt, dass seine Passivität durch eine dünne, vom Auge meist nicht erkennbare Oxydhaut bedingt wird.

Ich halte es nicht für möglich, dass ein ähn- Überzug den inaktiven Zustand des Chroms bedingt.

Es ist zwar richtig, dass das in der Glühhitze angelaufene Chrom in der Kombination *b* elektromotorisch sich ebenso wie das mit rein metallischer Oberfläche verhält. Allein folgende Verhältnisse widersprechen jener Annahme meines Erachtens ganz entschieden.

Das Chrom bildet, wesentlich abweichend vom Eisen, im aktiven Zustande als Anode in wässeriger Salzlösung eine bestimmte chemische Verbindung, die Chromsäure, welche sich auflöst. Dabei erneuert sich also seine Oberfläche, die glänzend metallisch bleibt, und fortwährend gelangen Teilchen aus seinem Innern in dieselbe. Wäre nun ein unsichtbares Oxydhäutchen die Ursache seines unverändert bleibenden inaktiven Zustandes, so müsste dasselbe ununterbrochen abgestossen und neu erzeugt werden. Der Verlust des Chroms könnte nicht dem Faraday'schen Gesetz und der Formel $Cr_{1/6}$ entsprechen, sondern müsste grösser sein, da neben der Elektrolyse die Bildung der Oxydhaut vor sich geht.

Auch folgende Erfahrung spricht gegen die Existenz eines unsichtbaren Oxydhäutchens. Als Chrom in der Lösung von ClH abwechselnd zur Kathode und Anode gemacht wurde, hätte der Wasserstoff das Oxyd entfernen müssen. Dann wäre aber das Metall aktiv geworden, und bei der Umkehrung der Stromrichtung wäre statt Chromsäure Chromchlorür entstanden.

Endlich spricht das Verhalten, welches Chrom als Anode in den wässerigen Lösungen der Jodsalze zeigt, gegen das Vorhandensein eines Oxydhäutchens. Wie wir gesehen, wird Jod hier frei abgeschieden, und Chrom erfährt keinen Verlust an Gewicht. Ich habe das Chrom, welches bei der Elektrolyse eines Jodsalzes als Anode dienen sollte, vorher durch Einlegen in geschmolzenes $ZnCl_2$ aktiv gemacht. Es erschien aber nach der Elektrolyse inaktiv, obgleich Sauerstoff an derselben sich nicht betheiligt hatte.

Daher haben wir beim Chrom ein elektromotorisches Verhalten, wie es früher von manchem Forscher irrtümlich beim Eisen angenommen worden ist.

In den drei Zuständen zeigt unser Metall so verschiedene Eigenschaften, wie sie sonst nur verschiedene Metalle besitzen.

Im inaktiven Zustande ist es ein edles Metall, reduziert kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht am Ende der Spannungsreihe beim elektronegativen Platin. Befindet es sich dagegen in dem Zustande, welchen es bei der Bildung seiner elektrolytischen niedrigsten Verbindungsstufe hat, so nimmt es unmittelbar hinter dem Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen. Es bindet als Anode bei gleichem Gewicht eine dreimal so grosse Menge des Anions, als es im inaktiven aufnimmt.

Hat es endlich den Zustand, bei welchem es die mittlere Verbindungsstufe giebt, so liegen seine Eigenschaften zwischen den angegebenen.

Im inaktiven Zustande verbindet es sich nicht mit freiem Jod, selbst wenn dieses in statu nascendi ist. Im aktiven entzieht es das Jod dem Wasserstoff und vereinigt sich damit.

Da wir gegenwärtig noch keine befriedigende Vorstellung von dem Wesen einer chemischen Verbindung und einer elektromotorischen Kraft besitzen, so müssen wir auf eine Erklärung verzichten. Aber von Nutzen für die Gewinnung einer Theorie wird künftig die Kenntnis der Umstände sein, welche den Wechsel jener Zustände des Chroms veranlassen.

Nach den im § 12 besprochenen Erfahrungen scheint der aktive Zustand, welchen Chrom bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe hat, der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft in gewöhnlicher Temperatur langsam und geht in den inaktiven über.

Dieser Wechsel erfolgt schneller, wenn unser



Metall als Anode eines elektrischen Stromes mit den austretenden Anionen in Berührung kommt, und zwar um so rascher, je stärker der Strom, je grösser also die ausgeschiedene Menge der Anionen ist.

Der inaktive Zustand ist soweit, meine jetzige Erfahrung reicht, in niederer Temperatur an der Luft wie in den Salzlösungen beständig. Die Steigerung der Temperatur bringt aber in letzteren den aktiven in vielen Fällen zurück.

Bei der geringsten Erhöhung der Temperatur erfolgt dies bei Berührung mit den Wasserstoffverbindungen der Halogene. Wahrscheinlich wird es durch den Umstand bedingt, dass letztere dem Bestande der Chromsäure feindlich sind, mit derselben sich umsetzen.

Hierin dürfte auch der Grund für die Thatsache liegen, dass in alkoholischer Lösung bei der Berührung mit demselben Anion unser Metall nicht Chromsäure, sondern die zweite Verbindungsstufe $Cr\,Cl_3$ bildet.

Auf die Wasserstoffsäuren folgen bezüglich der Höhe der Temperatur, in welcher die Aktivität zurückkehrt, die Chlorsalze der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, welche bei 100° sie bewirken, sodann die Chlorverbindungen von Metallen der Magnesiumgruppe und zuletzt der leicht reduzierbaren Metalle. Dieser Einfluss der Kation auf die Höhe der Temperatur, bei welcher der Wechsel erfolgt, ist recht auffallend und beachtenswert.

Der aktive Zustand, welcher so wiedergewonnen wird, bleibt nach der Trennung und Erkaltung eine Zeitlang bestehen und scheint um so haltbarer zu ein, je höher die Temperatur des Wechsels war.

Die Sauerstoffsalze sind mit Ausnahme der Säuren SO_4H_2 und $C_2O_4H_2$ nicht imstande, der Chromanode den aktiven Zustand wiederzugeben, wohl weil der vom Strome abgeschiedene Sauerstoff stets die Bildung der Chromsäure veranlasst.

Es ist bis jetzt das Chrom in dieser Weise ein Unikum und dadurch nimmt es ein Interesse für den Forscher in Anspruch. (Lebhafter Beifall!)

Herr Geh. Rat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Wir sind dem Herrn Geh. Rat für seine interessanten Mitteilungen grossen Dank schuldig und Sie haben ja dies bereits durch Ihren Beifall zu erkennen gegeben. Aus dem Vortrage haben wir ersehen, dass das Chrom einmal als edles und chemisch unthätiges Metall, das andere Mal wieder als unedles Metall auftritt. Als ich zum ersten Male von den merkwürdigen Beobachtungen Hittorf's erfuhr, musste ich mir gestehen, dass hier ganz unerwartete Verhältnisse aufgedeckt wurden, und ich hoffe, dass die mitgeteilten Entdeckungen Gelegenheit zu weiteren interessanten Forschungen bieten mögen.

Herr Prof. Dr. Drude-Leipzig:

ÜBER DAS VERHALTEN DER SUBSTANZEN GEGEN ELEKTRISCHE SCHWINGUNGEN.

Die Dielektricitätskonstante ist in neuerer Zeit mehrfach zur Messung herangezogen worden. Sie empfiehlt sich gut zur Charakterisierung der Substanzen, weil sie einen grossen Spielraum besitzt.

Allein bei vorhandener Leitfähigkeit macht ihre Messung Schwierigkeit. Um sie zu überwinden, muss man zu schnellen Stromwechseln seine Zuflucht nehmen, zu elektrischen Schwingungen. Mit Hilfe eines Apparates, den der Vortragende demonstrierte, und welcher elektrische Wellen von etwa 75 cm Wellenlänge herstellt, hat derselbe z. B. von konzentrierter Salpetersäure die Dielektricitätskonstante messen können, ihr Wert beträgt ungefähr 32.

Aber noch aus einem anderen Grunde bietet die Untersuchung der Substanzen mit Hilfe elektrischer Schwingungen Interesse: Jede Substanz hat für eine bestimmte Schwingungsperiode zwei charakteristische Konstanten. Die Dielektricitätskonstante und den Absorptionsindex; letzterer giebt an, in welchem Masse die Energie der elektrischen Schwingungen in der Substanz absorbiert, d. h. in Wärme umgesetzt wird.

Der Absorptionsindex kann nun in vielen Fällen quantitativ aus der Leitfähigkeit der Substanz, der Schwingungsperiode und ihrer Dielektricitätskonstante berechnet werden, in manchen Fällen aber auch nicht. In letzteren ist die Absorption viel bedeutender, als sie es nach der Leitfähigkeit der Substanz sein sollte; so absorbiert z. B. Amylalkohol Wellen von 75 cm Wellenlänge so stark, wie eine wässerige Salzlösung von etwa 20 000 mal grösserer Leitfähigkeit.

Diese Fälle bezeichnet der Vortragende als „anomale Absorption". Sie ist eine hervorragend kon-



stitutive Eigenschaft, indem sich aus den bisherigen Untersuchungen ergeben hat, dass sie wesentlich an die Hydroxylgruppe geknüpft ist, derart, dass man in zweifelhaften Fällen diese Probe auf anomale Absorption als Kriterium vorteilhaft heranziehen kann, z. B. bei tautomeren Verbindungen.

Es wurde dann der Apparat demonstriert, mit Hilfe dessen man sehr einfach die Absorption elektrischer Wellen erkennen kann, und auch die Dielektricitätskonstante, sowie den Absorptionsindex messen kann.

Die elektrischen Wellen von 75 cm Wellenlänge werden hergestellt, indem man durch Speisung mit einem Induktionsapparat Funken zwischen zwei halbkreisförmig gebogenen Drahtstücken überschlagen lässt. Sie umspannen einen Kreis von 5 cm im Durchmesser. Sie sind nahe umgeben (ein Petroleumbad dient als Isolationsmittel) von einer kreisförmig gebogenen Drahtleitung, die in zwei parallele, dünne Messingröhrchen ausläuft, in denen sich zwei Kupferdrähte *DD* verschieben lassen. Am Ende dieser Drähte ist ein kleines Glaskölbchen mit eingeschmolzenen Platinelektroden aufgesetzt, in welches die zu untersuchende Substanz eingeführt wird, während der Anfang der Messingröhrchen durch einen Drahtbügel *B* überbrückt ist. Wenn die Substanz im Glaskölbchen nicht absorbiert, so kann stets eine Stellung der Drähte *DD* gefunden werden, in welcher lebhafte elektrische Schwingungen hinter dem Bügel *B* vorhanden sind. Dieselben werden dadurch erkannt, dass durch die Glimmentladung in einer, geeignet aufgestellten Vakuumröhre ein Elektroskop entladen wird. Absorbiert die Substanz im Glaskölbchen, so giebt es keine Stellung der Drähte *DD*, bei der eine Entladung des Elektroskops eintritt.

Es wurde so gezeigt, dass Wasser, Äther, Benzol, Acetessigester, Malonester nicht absorbieren, während Amylalkohol, Phenol, Oxalessigester deutlich die anomale Absorption zeigen. Benzoylessigester absorbiert bei Zimmertemperatur, dagegen bei 60° nicht mehr, was im Einklang mit einer anderen physikalischen Methode (magnetische Rotation) steht, die bei höherer Temperatur auf eine Umlagerung des Körpers aus der Enolform in die Ketoform hinweisst.

Sodann wurde noch eine andere Methode demonstriert, welche zur genauen Messung der Dielektricitätskonstante geeignet ist, falls etwa $^1/_4$ l Substanz zur Verfügung steht (während die vorige Methode etwa $^1/_8$ ccm erfordert). Diese Methode beruht darauf, dass die Länge der elektrischen Wellen längs zweier Drähte gemessen wird, die einen Glaskasten durchsetzen, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit enthält. Bei Wasser z. B. lagen die Knoten und Bäuche der elektrischen Schwingungen je 2 cm voneinander entfernt, und es konnten vierzehn solcher Knoten und Bäuche mit dem Apparat nachgewiesen werden.

In allen Fällen anomaler Absorption tritt auch anomale Dispersion der Dielektricitätskonstante auf, d. h. dieselbe nimmt mit abnehmender Schwingungsperiode stark ab. Man kann diese Dispersion annähernd aus der Absorption, oder umgekehrt, berechnen, wenn man annimmt, dass in der Substanz kleine Teilchen gewisser Leitfähigkeit existieren. Man kann so aus diesen Erscheinungen Schlüsse auf eine neue innere Konstante der Körper ziehen. Allerdings kann man aus diesen Erscheinungen noch nicht quantitativ genau die Absorptionserscheinungen im Gebiete der strahlenden Wärme vorhersagen, obwohl auch bei dieser die Hydroxylgruppe eine hervorragende Rolle spielt, ohne dass allerdings andere Gruppen für die Wirkung zur Wärmeabsorption ganz ausgeschlossen wären.

Der Herr Vorsitzende spricht dem Redner für seine interessanten Ausführungen den Dank der Versammlung aus.

Prof. Dr. Beckmann: Ich möchte an Herrn Prof. Drude die Frage richten, ob er mit Stickstoffverbindungen schon Versuche angestellt hat. Man kann bisher vermuten, dass die Kettung des Hydroxyls an Kohlenstoff wesentlich zum Auftreten der Absorption sein könnte.

Prof. Dr. Drude: Ich kann nur sagen, dass ich mit Stickstoffverbindungen Versuche noch zu wenig gemacht habe. Ich würde mich freuen, wenn das von anderer Seite geschähe.

Dr. Bredig: Ich möchte darauf hinweisen, dass das Drudesche Verfahren wahrscheinlich eine Handhabe ist, die Hydratfrage zu entscheiden, z. B. bei Mischungen von Pyridin und Wasser. Ich habe derartige Versuche gemacht und werde darüber Mitteilung machen, wenn die Versuche abgeschlossen sind.

Dr. Drude: Ich habe in der That Hydrate bei Mischungen von Acetaldehyd und Wasser nachweisen können.

Vorsitzender: Ich möchte anregen, ob sich nicht ein einfacheres Hilfsmittel bilden liesse. Wenn man z. B. ein Thermoelement ins Kölbchen thut und sieht, ob es wärmer wird, dann werden wir ein geschwinderes Hilfsmittel haben, um die Absorption zu ermitteln, als die Vakuumröhre.

Dr. Drude: Ich glaube, das hat seine Schwierigkeiten, weil, selbst wenn die Resonanz eintritt, die Energie eine kleine ist. Wenn die Erscheinungen rein zur Darstellung kommen, so ist bei allen Experimenten Wärmeentwickelung ausserordentlich schwierig nachzuweisen.

Es folgt der Vortrag des Herrn Dr. Goldschmidt-Essen:

ÜBER EIN NEUES VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG HOHER TEMPERATUREN UND ZUR DARSTELLUNG VON SCHWER SCHMELZBAREN KOHLEFREIEN METALLEN.

Meine Herren! Das Verfahren, das ich Ihnen hier vorzuführen beabsichtige, ist in seinem Prinzip so ausserordentlich einfach, dass ich es kaum unternommen hätte, es hier vorzutragen, wenn sich nicht überraschende und ausserordentliche Wirkungen damit erzielen liessen. Es beruht vornehmlich auf der hohen Verbindungswärme des Aluminiums mit dem Sauerstoff, als dessen Quelle hierbei hauptsächlich Oxyde dienen; aber es können auch statt dessen, wiewohl mit geringerem Wärmeeffekt, Sulfide angewandt werden. Statt der Verbindungswärme mit dem Sauerstoff kann man also auch die mit dem Schwefel benutzen, während sich andererseits das Aluminium einigermassen durch Magnesium oder Calciumcarbid ersetzen lässt.

Die Verwendung des Aluminiums als Reduktionsmittel ist durchaus nichts Neues. Schon bald nach dem Bekanntwerden des Metalls wurde von vielen Forschern darauf hingewiesen, aber es wurde nur selten mit den Sauerstoffverbindungen der zu reduzierenden Körper gearbeitet, sondern weit öfter mit den Chloriden oder Fluoriden; die Schwefelverbindungen sind wohl ganz unberücksichtigt gelassen worden. Deville, die Gebrüder Tissier, und besonders Wöhler und dessen Schüler Michel, auch Beketoff haben hierüber Versuche gemacht. Neuerdings hat auch in der Chemikerzeitung Leon Franck eine ausführliche Arbeit über die Verwendung des Aluminiums als Reduktionsmittel und besonders zur Darstellung von Phosphor veröffentlicht. Clemens Winkler hat bekanntlich sehr eingehende Versuche über die Einwirkung des Magnesiums auf reduzierbare Körper angestellt. Alle diese haben aber nur mit sehr kleinen Mengen gearbeitet, indem sie die Mischuug im Reagensglas oder im kleinen Tiegel in der Muffel, also durch die Gefässwand hindurch, erhitzten. Sie haben dann oft eine so heftige Reaktion erhalten, dass Gefäss und Inhalt zum grössten Teile verloren waren, und nur manchmal, besonders bei Wöhler, geringe Mengen von Aluminiumlegierungen sich bildeten.

Nun machte mich vor einigen Jahren Claude Vautin in London darauf aufmerksam, dass eine grosse Menge von Metalloxyden durch Aluminium reduziert werden könne und gab mir die Anregung, dass ich mich zu eingehenden Versuchen über diesen Gegenstand entschloss. Auch er erhitzte seine Reaktionsmasse von aussen, indem er den Tiegel mit der Mischung in ein Koksfeuer setzte, so dass auch er nur mit geringen Mengen arbeiten konnte. Ebenso schieden Greene und Wahl Mangan ab. Zu erwähnen sind ferner die Arbeiten von Moissan, der auf in einem Tiegel geschmolzenes Aluminium die Oxyde der betreffenden Metalle auftrug und so Aluminiumlegierungen herstellte, in der Absicht, das Aluminium später daraus vollständig durch die nämlichen Oxyde zu verdrängen. Letztere Veröffentlichungen sind übrigens späteren Datums als die Versuche, deren Ergebnisse Sie heute sehen, und die hauptsächlich aus dem Jahre 1894 stammen.

Da, wie vorhin gesagt, die Reaktion zwischen dem Aluminium und den Sauerstoffverbindungen ausserordentlich heftig ist, so kam es vor allem darauf an, die hier entwickelte Kraft in geregelte Bahnen zu leiten, damit sie nicht mehr in plötzlichem Aufbrausen die ganze darauf verwandte Arbeit zu nichte machte, sondern vielmehr dazu diente, ein technisch brauchbares Ergebnis zu liefern.

Bei diesen Versuchen fand sich nun zunächst die wichtige Thatsache, dass es gar nicht nötig ist, das Reaktionsgemisch durch und durch auf die erforderliche Entzündungstemperatur zu erhitzen, sondern dass es vollkommen ausreichte, diese Erhitzung an einem einzigen Punkte vorzunehmen. Sie pflanzte sich dann von selbst — mehr oder weniger schnell — durch die ganze Masse fort, sodass also der Pro-



zess aus einem Wärme verbrauchenden in einen Wärme liefernden umgewandelt war.

Da zunächst von Versuchen zur Gewinnung von Chrom ausgegangen wurde, so zeigte es sich, dass es hier sehr schwierig war, die nötige Temperatur auch nur an einem einzelnen Punkte zu erhalten, eine Schwierigkeit, die sich aber leicht überwinden liess, wenn man eine leichter entzündliche Mischung zur Einleitung des Verfahrens benutzte, von der aus dann die ganze übrige Masse in Brand gesetzt wurde. Als Bestandteile einer solchen Zündmasse empfahlen sich natürlich vor allem die Superoxyde, man kann aber auch eine sehr grosse Anzahl von anderen Verbindungen hierzu benutzen, wie Bleioxyd, Kupferoxyd, übermangansaures Kali und andere mehr.

Nun stellte es sich als ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens heraus, dass es möglich ist, reine, aluminiumfreie Metalle zu erhalten, wenn man nur das betreffende Metalloxyd in geringem Überschuss anwandte.

Zwei Hauptverwendungsarten waren somit für das Verfahren gegeben, nämlich erstens die Ausbeutung der Wärme liefernden Kraft der Aluminiummischung zur Erhitzung und zweitens die ihrer reduzierenden Kraft zur Gewinnung von reinen Metallen oder Legierungen. Je nachdem man einen dieser beiden Zwecke erreichen will, wird man die Art des Arbeitens einrichten müssen. Setzt man der Masse indifferente Körper zu, durch die sie gewissermassen verdünnt wird, so kann weder die Hitze so hoch werden, dass der zu erhitzende Körper selber ins Schmelzen geriete, noch auch das reduzierte Metall zu einem Regulus zusammenfliessen; man erhält vielmehr eine Sintermasse, die eine vollständige Hülle um den zu erhitzenden Körper bildet. Zu einer solchen Mischung wird man natürlich das billigste Oxyd, etwa Eisenerz, Sand oder dergleichen, nehmen und ihr sodann als inerten Körper entweder einen grossen Überschuss dieser Stoffe oder etwa Magnesia, Kalk oder dergleichen zusetzen. Will man anderseits Metalle darstellen, so wird man übermässige Zusätze fortlassen, sodass die entwickelte Hitze hinreicht, nicht nur das Metall, sondern auch die Schlacke (Korund) zu schmelzen, sodass sich unter ihrem Schutze ein Regulus bilden kann. Ich werde mir nun erlauben, Ihnen diese Reaktionen in einigen Versuchen vorzuführen.

Zunächst ist hier eine kleine, etwa $^1/_4$ kg schwere Niete mit einer derartigen Erwärmungsmasse umgeben. Letztere besteht aus Eisenoxyd, Sand etc. und zerkleinertem Aluminium und ist cementiert, sodass sie eine feste Hülle um das Eisen bildet. Zur Einleitung der Reaktion wird eine sogenannte Zündkirsche aufgelegt, das ist eine aus Aluminiumpulver und einem leicht Sauerstoff abgebenden Körper geformte Kugel, in der ein Stückchen Magnesiumband steckt, das man anzündet. Wenn sich nun über die ganze Hülle der Niete Weissglut verbreitet hat, wird diese zerschlagen, und die Niete zeigt sich stark glühend und vollkommen stauchfertig.

Natürlich soll diese Art und Weise der Ausführung nur als Experiment dienen, da bei dem Abbrennen der Masse in freier Luft sehr viel Wärme durch Strahlung verloren geht. Für den praktischen Gebrauch wird deshalb das Arbeitsstück noch einmal mit einem schlecht Wärme leitenden Stoffe umhüllt, am besten mit Sand oder Rasen. Hierdurch wird die Hitze zusammengehalten und es ermöglicht, eine hohe Temperatur mit einer geringeren Menge Mischung zu erzielen. In dieser Weise ist auch folgender Versuch vorbereitet. In einem Holzeimer befindet sich eine etwa 3 kg schwere Niete, wie sie zum Brückenbau gebraucht werden, mit der Erhitzungsmasse umgeben und in Sand eingebettet. Nachdem die Reaktion wie vorhin eingeleitet ist, wird, um jede Abkühlung zu verhindern, auch noch der obere Teil der Masse mit Sand bedeckt, sodass nach aussen der Vorgang sich vollkommen der Wahrnehmung entzieht. Wenn nach einiger Zeit der Eimer ausgeschüttet wird, so zeigt sich auch dieses verhältnismässig grosse Eisenstück vollkommen glühend.

Um in gleicher Weise auch die Verwendung des Verfahrens zum Hartlöten an Stelle des umständlichen Holzkohlenfeuers zu zeigen, wird hier ein einzölliges Eisenrohr mit Flansch und aufgelegtem Hartlot in die Erhitzungsmasse eingepackt. Die nötige Form bietet ein Blechgefäss (hier eine Konservenbüchse), in dessen Mitte eine Papierhülle eingestellt ist, während der Zwischenraum zwischen dieser und der Gefässwand mit Sand ausgefüllt ist. Man kann auch eine derartige Form aus nassem Formsand einfach und schnell bereiten. Auf diese Weise lässt sich das Verfahren besonders an solchen Stellen mit Vorteil ausführen, an denen man mit einem Holzkohlenfeuer schlecht arbeiten kann. Die Schnelligkeit, mit der besonders auch grosse Stücke zu löten sind, dürfte einen weiteren Vorteil bieten. Nach Einleitung der Reaktion schmilzt durch die entwickelte Hitze das Hartlot und verbindet die beiden

Eisenstücke, wovon Sie sich nach vollendeter Abkühlung werden überzeugen können.

Zu diesem Versuch sind ungefähr 100 g Aluminium verwendet worden, sodass also die Kosten dieses Verfahrens durchaus nicht sehr hoch sind, zumal man für diesen Zweck, wie jetzt schon ausdrücklich hervorgehoben werden soll, mit billigem Rohaluminium arbeiten kann. Hiermit würde eine solche Lötung — unter Hinzurechnung von Verkaufsspesen u. s. w. — für etwa 15 Pfennige herzustellen sein. Die Menge der anzuwendenden Erwärmungsmasse, deren Effekt empirisch festgestellt ist, lässt sich leicht aus dem Gewicht der zu erwärmenden Metalle berechnen, wobei es natürlich zur Erzielung der beabsichtigten Wirkung nicht auf eine genaue Berechnung und Abgrenzung der zu berechnenden Masse ankommt.

Weil man durch dies Verfahren das Eisen vollkommen rein und frei von Aluminium darstellen kann, so ist es ferner dadurch ermöglicht, Schmiedeeisen unmittelbar auszuschmelzen, sodass es also auch zum Schmelzen Anwendung finden kann. Hier ist ein aus so dargestelltem Eisen vierkantig ausgeschmiedeter langer Nagel, und hier ein auf eine Eisenplatte aufgeschmolzener Buckel von solchem Eisen. Das erhaltene aufgeschmolzene „Schweissstück“ ist durchgesägt und Sie können sich überzeugen, dass die Vereinigung beider Metalle in der That gut gelungen ist. Es sei jedoch nicht unerwähnt gelassen, dass es einiger Vorsichtsmassregeln bedarf, um hier ein gutes Ergebnis zu erzielen. Es ist so sogar möglich, durch dicke schmiedeeiserne Platten in ganz kurzer Zeit ein Loch zu schmelzen, indem man grössere Mengen der Erwärmungsmasse anwendet und schneller oder mehr davon nachträgt, sobald die Reaktion auf der Platte eingeleitet ist. Hier sehen Sie ein ca. 12 mm dickes schmiedeeisernes Blech, das auf diese Weise durchgeschmolzen ist.

Der Unterschied dieses Verfahrens von der elektrischen Schweissung besteht hauptsächlich darin, dass es bei ihm möglich ist, eine durchaus gleichmässige Erwärmung der Arbeitsstücke zu erzielen, während sich bei Anwendung von Elektricität an der Berührungsstelle der beiden Schweissstücke die grösste Hitze entwickelt und die angrenzenden Teile verhältnismässig kühl bleiben, sodass da grade die Schweissstelle besonders nachteilig beeinflusst wird.

Hiermit sind wir eigentlich schon auf das Gebiet der Reindarstellung von Metallen übergegangen, worüber insbesondere hier ein Versuch für die Darstellung von Chrom vorbereitet ist. Die hierzu erforderliche Temperatur ist bis jetzt nur im elektrischen Flammenbogen erzeugt worden und beträgt schätzungsweise 3000° C. Es ist zu diesem Zwecke etwas von einer Mischung von Chromoxyd und Aluminium in einen mit Magnesia ausgefütterten Tiegel eingefüllt, worauf die Umsetzung in gewöhnlicher Weise eingeleitet wird. Sodann wird so viel von der Mischung nachgegeben, bis der Tiegel voll ist, sodass sich hier im Ganzen etwa 5 kg Chrom abscheiden werden, wobei die Masse völlig endotherm weiterbrennt. Dadurch, dass man mehr oder weniger, schneller oder langsamer Mischung zu der in Reaktion befindlichen Masse nachträgt, hat man den Gang des Prozesses vollständig in der Hand, und durch einige Übung erkennt man bald, wie er am vorteilhaftesten zu leiten ist.

Diesen Apparat könnte man wohl einen „sekundären“ oder „pollosen“ elektrischen Ofen nennen, aber er arbeitet viel rascher, als der gewöhnliche elektrische Ofen, und auch bei sehr viel höherer Temperatur, als beispielsweise bei der Darstellung von Aluminium. Wie den eigentlichen elektrischen Ofen, so kann man auch diesen Apparat so einrichten, dass er kontinuierlich arbeitet, indem man ihn mit zwei Abstichöffnungen versieht, durch die man Metall und Schlacke abziehen kann, und einige der hier ausgestellten Metallproben sind in einem derartig eingerichteten Tiegel hergestellt. Der Apparat hat aber auch noch mit dem elektrischen Schmelzofen die fernere Ähnlichkeit, dass beide die nämlichen Hindernisse in der Entwicklung zu überwinden hatten; sie konnten beide so lange keine praktische Anwendung finden, wie man noch Hitze von aussen zuführte, da kein Tiegelmaterial der beiderseitigen Einwirkung der Feuerung und des Schmelzflusses widerstehen konnte. Erst als man die nötige Wärme lediglich im Inneren des Apparates erzeugte, war die technische Ausführung im Grossen ermöglicht.

In der kurzen Zeit, die dieser Chromversuch dauert, wird hier eine Leistung von etwa 2000 Pferdekräften entwickelt, eine Zahl, die sich aus der Annahme ergiebt, dass die bei diesem Vorgang durch die Oxydation des Aluminiums frei werdende Arbeit der zu seiner Gewinnung aufgewendeten entspricht. Es ist so ermöglicht, bei einfachsten Apparaten eine ganz bedeutende Arbeit auf einen ganz geringen Raum und in die kürzeste Zeit zusammenzudrängen.



Die Aussenwand des Tiegels ist während der Reaktion fast kalt geblieben; erst nach ihrer Beendigung zeigt sich die entstandene Wärme auch da. Nach ungefähr 24 Stunden ist das Ganze so weit erkaltet, dass der Tiegel entleert und der entstandene Regulus abgeschlagen werden kann, den Sie morgen werden in Augenschein nehmen können. Es ist hier ein Regulus von ca. 25 kg Chrom ausgestellt, der genau in derselben Weise dargestellt ist.

Ich brauche Ihnen über die interessanten Eigenschaften des reinen, kohlenstofffreien (carbidfreien) Chroms, insbesondere in elektrischer Beziehung, weiter keine Ausführungen zu machen, da Ihnen ja soeben von maassgebendster Seite, nämlich von Herrn Geheimrat Hittorf, alles Wichtige über diesen Punkt bereits mitgeteilt worden ist.

Oberhalb des Regulus findet sich ferner das zugleich entstandene Aluminiumoxyd, das nun am passendsten wieder auf Metall verarbeitet wird. Da dieses noch etwas Chrom enthält, so findet es seinerseits dann wieder seine geeignetste Verwendung zur Darstellung von Chrom, und ein vollständiger Kreisprozess von technischer Anwendungsfähigkeit ist somit gegeben. Man kann das Aluminiumoxyd aber auch als solches verwenden, da es ganz wasserfrei ist und somit vor dem natürlichen Smirgel ganz bedeutende Vorzüge für seine Verwendung als Schleifmaterial besitzt; denn dieser enthält stets noch ein wenig Wasser und erreicht infolgedessen auch nicht die ausserordentliche Härte des hier auf feuerflüssigem Wege erhaltenen Korunds.

Die bei dieser Art von Metallgewinnung erreichten Ausbeuten sind sehr hoch und können sogar bis gegen 100 Prozent betragen; denn es bildet sich sofort eine schützende Schlackenschicht über dem Metall, die den Zutritt der Luft abhält und auch Verdampfungen verhindert. Es lassen sich ausser Chrom noch viele andere Metalle, beispielsweise Mangan, Eisen, Titan, Bor, Wolfram, Molybdän, Nickel, Kobalt, Vanadin, auch die leicht schmelzbaren, wie Zinn, Blei, ferner Cer und soweit ich beurteilen kann, auch die anderen Metalle der seltenen Erden so abscheiden, also durch endotherme Reaktion und frei von Aluminium. Ebenso ist die Gewinnung von Baryum, Strontium und Calcium möglich; hier sehen Sie eine so dargestellte Legierung von Baryum mit Blei. Der Zusatz von Blei ist zweckmässig, weil das Baryum bedeutend leichter ist, als die Schlacke. Diese Legierung zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie hier sehen. Sie sehen ferner hier auch grössere Stücke von kohlefreiem Mangan, das sich im Gegensatz zu dem bisher dargestellten, stark carbidhaltigen Metall, das in ziemlich kurzer Zeit zerfiel, unbegrenzt lange an der Luft hält. Auffallend sind hierbei die besonders schönen Anlauffarben, durch die es einigermassen an das Wismut erinnert. Sodann liegen auch noch unter anderem hier aus Stücke von ebenfalls kohlefreiem Ferrobor mit 20—25 % Bor und Ferrotitan mit ca. 40 % Titan. Auch eine Legierung von Chrom und Mangan ist vorhanden, die beispielsweise zur Darstellung eines „Chrommanganins“ dient. Chrom kann auch mit Kupfer legiert werden, doch sind nur etwa 10 % davon in das Chrom einzubringen. Ein derartiges Chromkupfer hat noch fast völlig die Farbe des Kupfers, ist aber ganz bedeutend härter, sodass es zum Weiterlegieren benutzt werden kann.

Die Schlacke hat ausser den bereits erwähnten allgemeinen Eigenschaften auch noch im Einzelnen manches Interessante. So zeigt die bei der Darstellung von Chrom entstehende Schlacke kleine, rote durchsichtige Krystalle eingesprengt, die sich zumeist in kleinen Hohlräumen befinden, und die als Rubinen anzusehen sind, da auch die natürlichen Rubinen ihre Farbe dem Chrom verdanken. Infolge ihrer geringen Grösse besitzen sie keinen Handelswert.

Für diese Darstellung von Metallen wird man natürlich nur reines Aluminium verwenden, und es ist somit leicht, reine Metalle auch frei von Kohle zu erhalten, was bekanntlich besonders für Chrom und Mangan ein lang gehegter Wunsch der Metallurgen war.

Für Erwärmungszwecke ist aber, wie schon vorhin kurz erwähnt, reines Aluminium durchaus nicht erforderlich, und es genügt hier die Anwendung eines unmittelbar aus dem Bauxit oder einem ähnlichen Rohprodukt hergestellten Rohaluminiums, das selbst bei einem Gehalte von weit weniger als 50 % hier völlig ausreichen würde; ja das darin enthaltene Silicium würde nicht nur nicht schädlich sein, sondern vielmehr die Reaktion auch seinerseits befördern. Da man bei der Darstellung dieses Rohaluminiums nicht von der kostspieligen reinen Thonerde auszugehen braucht, so wird dieses ganz bedeutend billiger sein, als das reine Aluminium des Handels, und es würde bei günstigen Kraftanlagen dem Hersteller auch dann noch ein recht guter Nutzen daran bleiben, wenn man das Kilogramm Aluminium darin



selbst noch mit weniger als mit einer Mark bezahlen würde.

Zum Schluss soll noch kurz das Verhalten des Aluminiums gegen Nitrate und Sulfate betrachtet werden. Es hat sich, wie erwähnt, gezeigt, dass nicht nur Oxyde, sondern auch Sauerstoffsalze durch Aluminium reduziert werden. Nitrate wirken hier am wenigsten ein, und salpetersaures Ammon giebt mit Aluminiumpulver nur eine verhältnismässig schwache Reaktion, wie es denn auch schon Deville bekannt war, dass Salpeter, auf geschmolzenes Aluminium gebracht, dieses so gut wie gar nicht angreift. Eine weit stärkere Reaktion und einen wahren Funkenregen geben dagegen die Sulfate, z. B. Gyps oder Glaubersalz, was Tissier auch bereits bei letzterem erkannt hatte, da sein kleiner Tiegel, den er in die Muffel gestellt hatte, in tausend Stücke zerbarst und die Muffel zum Teil zerstörte, als die Reaktion plötzlich einsetzte. Es ist leicht, auch diese so heftige Reaktion in gänzlich gefahrloser Weise vorzuführen. Hierbei wird in der Art verfahren, dass die Mischung des betreffenden Salzes mit Aluminiumpulver in ein Papierröhrchen gefüllt wird. Wenn man das Papier anzündet, so reicht die dadurch erzielte Wärme nicht aus, auch das Gemisch zu entzünden, man muss dies vielmehr auch hier auf die vorher beschriebene Art und Weise herbeiführen, worauf der Inhalt des Röhrchens schnell herunter brennt, wie ein Feuerwerkskörper. Viel niedriger liegt die Entzündungstemperatur für Aluminium mit Natriumsuperoxyd, deren Gemenge sich bei Gegenwart einer kleinen Menge Feuchtigkeit schon von selbst entzündet, ein Umstand, auf den jetzt auch Leon Franck in der Chemikerzeitung aufmerksam gemacht hat. Es ist hiernach nicht besonders auffallend, wenn sich Natriumsuperoxyd mit Calciumcarbid schon beim blossen Vermischen entzündet.

Ich möchte noch besonders hervorheben, dass ich bei der Ausarbeitung der einzelnen Verfahren aufs eifrigste durch die Herren Dr. Erlenbach, und besonders Dr. Weil und Wilm unterstützt worden bin.

Es geht aus den vorgeführten Thatsachen wohl deutlich hervor, dass zwei neue Verwendungsweisen für Aluminium (und in geringerem Maasse auch für Magnesium und Calciumcarbid) gegeben sind, die beide auf denselben Grundlagen beruhen, nämlich auf der bisher noch nicht beachteten Eigenschaft des Aluminiums als Wärmeakkumulator, durch die es ermöglicht wird, die grosse Menge von Arbeit, die bei seiner Abscheidung aufgewandt wurde, überall mit der grössten Leichtigkeit auszulösen. Da liegt wohl der Gedanke nahe, das Aluminium nicht nur für kalorische Zwecke zu benutzen, sondern vielmehr danach zu trachten, das Problem zu lösen, wieder aus dem im Feuerflusse sich oxydierenden Aluminium Elektricität zu gewinnen, um so einen grossen Teil dieser Wärme für Kraftzwecke nutzbar zu machen. An der praktischen Lösung dieser Frage, die vom rein theoretischen Standpunkt nicht zweifelhaft sein kann, zu arbeiten, dürfte gewiss ein neues wichtiges und dankenswertes Forschungsgebiet ergeben. Dann werden sich vielleicht auch die so grossen Hoffnungen erfüllen, die man seit der Entdeckung des Aluminiums auf dessen Verwendung zu technischen Zwecken gesetzt hatte, freilich in anderer Gestalt, als man ursprünglich dachte: nicht so sehr als Metall wird das Aluminium dann eine Rolle spielen, sondern als ein Kraftsammler von höchster Leistungsfähigkeit. (Lebhafter Beifall!)

Vorsitzender: Herr Dr. Goldschmidt hat uns ein Schmiedefeuer und einen Hochofen in der Westentasche vorgeführt. Ich glaube damit im wesentlichen die Erfindung gekennzeichnet zu haben. Er hat selbst hervorgehoben, wie die Energie hier auf den kleinsten Raum zusammengedrängt wird. Es ist jetzt nicht möglich, die chemisch und technisch sehr interessanten Seiten der Vorgänge erschöpfend zu diskutieren. Ich möchte bitten, die Erledigung der technischen Einzelheiten dem persönlichen Verkehr zu überlassen.

Herr Prof. Dr. Borchers-Aachen: Die schönen Versuche des Herrn Dr. Goldschmidt haben uns soeben gezeigt, dass man auf chemischem Wege mindestens ebenso hohe Temperaturen erzeugen kann, wie auf elektrischem Wege, und möchte ich, anknüpfend an diese Thatsache, einem in letzter Zeit vielfach verbreiteten Irrtume entgegentreten. So behauptete z. B. Herr Dr. Pfleger auf dem letzten Acetylen- und Carbidkongresse zu Berlin, dass man ohne Elektricität kein Calciumcarbid machen könne. Demgegenüber muss ich feststellen, dass es mir vor kurzem auf der Neheimer Versuchsstation der A.-G. für Trebertrocknung gelungen ist, Calciumcarbid ganz ohne Elektricität zu erhalten. Die Versuche gelangen unter so ungünstigen Bedingungen und mit



so ungünstigen Hilfsmitteln, dass ich mich der Hoffnung hingebe, Ihnen schon im nächsten Jahre über die erste ohne Elektricität arbeitende Calciumcarbidfabrik berichten zu können.[1])

Herr Dr. Pfleger: Ich habe auch in meinem Vortrage auf die Möglichkeit hingewiesen, Calciumcarbid ohne Elektricität darzustellen. Ich bezweifle nicht die Möglichkeit, dies in kleinem Massstabe ausführen zu können; aber technisch halte ich es nicht für ausführbar.

Vorsitzender: Ich möchte, nachdem uns noch Herr Prof. Elbs die Resultate seiner vorher bereits in Gang gesetzten Versuche erläutert hat, die Frühstückspause ankündigen.

Prof. Elbs-Giessen zeigt als Vorlesungsversuch die elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol. Er hat durch Versuche festgestellt, dass man bei der Reduktion von Nitrokörpern zu Azokörpern Stromdichten von 1000—2000 Amp. auf 1 qm anwenden kann, bei der Reduktion von Azokörpern zu Hydrazokörpern solche von 200 bis 600 Amp. auf 1 qm.

Im einen Apparate war die Umwandlung von 10 g p-Nitrotoluol zu p-Azotoluol binnen 25 Minuten beendigt, im anderen die Umwandlung derselben Menge Nitrokörper zu p-Hydrazotoluol binnen 50 Minuten. Die Produkte schieden sich sehr rasch krystallinisch aus und zwar in vorzüglicher Ausbeute und nahezu chemisch rein.

Der kurzen Zeitdauer und des glatten Verlaufes wegen eignet sich diese elektrolytische Reduktion als Vorlesungsversuch; p-Nitrotoluol empfiehlt sich als Ausgangsmaterial für diesen Zweck besonders gut, weil p-Azotoluol und p-Hydrazotoluol infolge ihrer Schwerlöslichkeit sich rasch krystallisiert ausscheiden und das p-Hydrazotoluol an der Luft nicht so leicht sich oxydiert wie die meisten anderen Hydrazokörper. (Frühstückspause.)

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Während der Drucklegung dieses Berichtes referierte Herr Fr. Liebetanz in ‚Kraft und Licht‘ (Hauptorgan der Eisen-, Blech- und anderer Branchen) über obige Äusserung mit etwa folgenden Betrachtungen: „Weil Herr Liebetanz bei Versuchen nach altbekanntem Heizschema weder im Hochofen noch im Regenerativgasofen Carbid erhielt, weil Generatorgas bei seiner Verbrennung mit 20% Luftüberschuss theoretisch nur 2470° liefern kann, weil ferner Kohlenstoff und Kohlenoxyd über 2600° nicht mehr zu Kohlensäure verbrennen können, und weil endlich ein Kalk-Kohle-Gemisch erst bei 2900° schmilzt, deshalb ist es bei der denkbar höchsten Temperatur, die durch direkte Verbrennung zu erzielen ist, niemals möglich, Carbid zu gewinnen.“ Mit L.'s bisherigen Leistungen, besonders in seinem Werke „Calciumcarbid und Acetylen“, steht dieser kühne Schuss ins Blaue durchaus im Einklange. — Red.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 1. März 1898:

Majert, Akkumulatorelektrode. Nr. 599718.
Weed, Gold. Nr. 599819.
Griesche, Edelmetalle. Nr. 599701.

Am 8. März 1898:

Placet, Aluminium. Nr. 600268.
Störmer, Amalgamwaschapparat. Nr. 600211.
Schäfer, galvanischer Apparat. Nr. 600380.
Gold, elektrischer Erhitzer. Nr. 600417.
Holland, elektrischer Erhitzer. Nr. 600285.
Stubblefield, Element. Nr. 600457.
Ashcroft, Erze. Nr. 600351.

Am 15. März 1898:

Julien, lösliche Akkumulatorelektrode. Nr. 600693.
Habermann, Element. Nr. 600719.
Fuller, Element. Nr. 600850.

Am 22. März 1898:

von Siemens, Gold aus Erzen. Nr. 601068.
Wiborgh, Phosphate. Nr. 601089.
Newhouse, Bettles & Weir. Nr. 601201.

Am 29. März 1898:

Evans, Legierung. Nr. 601338.
Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 601366; elektrischer Ofen. Nr. 601367.
Mc Elroy, Erhitzer. Nr. 601585.
Kaufmann, Akkumulator. Nr. 601471.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 14. April 1898:

Angrick, Thermoelement. A. 5430 vom 2. 10. 97. — Kl. 21.
Siedentopf, Herstellung von Elektrodenplatten. S. 11015 vom 17. 1. 98. — Kl. 21.

Am 18. April 1898:

Elektrochemische Industrie-Gesellschaft m. b. H., elektrolytische Darstellung unlöslicher oder schwer löslicher Salze. St. 4997 vom 12. 5. 97. — Kl. 12.



Dill, elektrolytische Gewinnung von Phosphormetallen. D. 8562 vom 28. 11. 97. — Kl. 40.

Am 21. April 1898:

Plater-Syberg, elektrolytische Abscheidung von Essigsäure. P. 9438 vom 28. 12. 97. — Kl. 12.

Am 28. April 1898:

Compagnie de Métallurgie Générale, Société Anonyme, Behandlung von Lösungen, welche Sulfosalze enthalten. C. 7027 vom 6. 9. 97. — Kl. 40.

Liebmann, Darstellung von Beryllium. L. 11977 vom 8. 2. 98. — Kl. 40.

Patenterteilungen.

Erteilt am 4. April 1898:

Pictet, Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 97711 vom 5. 5. 96. — Kl. 12.

Hubbell u. Boland, Elektrodenträger. Nr. 97712 vom 3. 3. 97. — Kl. 21.

Industriewerke Kaiserslautern, G. m. b. H., Element. Nr. 97713 vom 14. 8. 97. — Kl. 21.

Peter Langen Sohn, Trennung von Metallgemengen. Nr. 97737 vom 15. 5. 95.

Am 18. April 1898:

The United Alcali Company, Limited, Darstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden. Nr. 97896 vom 17. 12. 95. — Kl. 12.

Ganclin, Verarbeitung von Schwefelblei und Schwefelsilber. Nr. 97943 vom 9. 11. 97. — Kl. 40.

Langbein & Co., Vorrichtung zur Massengalvanisierung sperriger Gegenstände. Nr. 97944 vom 13. 11. 97. — Kl. 48.

von Tunzelmann, Elektroden für Schweissen und Löten. Nr. 97883 vom 10. 7. 97. — Kl. 49.

Am 25. April 1898:

Coehn, elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff. Nr. 98008 vom 13. 3. 96. — Kl. 12.

Exner, Element. Nr. 98010 vom 11. 7. 97. — Kl. 21.

Gold, elektrische Heizvorrichtung. Nr. 97967 vom 6. 12. 96. — Kl. 36.

Chem.-elektrische Fabrik „Prometheus" G. m. b. H., elektrische Heizvorrichtung. Nr. 98051 vom 12. 1. 97.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 2. April 1898:

Johnson, elektrisches Löten. Nr. 6774 von 1897.

Cassel und Hinman, Gold aus Erzen. Nr. 7555 von 1897.

de Lavison, Element. Nr. 9803 von 1897.

Dobell, Schmelzgefässe zur Metallraffination. Nr. 10715 von 1897.

Philippart, Akkumulator. Nr. 1194 von 1898.

Am 9. April 1898:

Adams, Element. Nr. 3831 von 1897.

Everard, Akkumulatorelektrode. Nr. 7314 von 1897.

Riordon, Akkumulator. Nr. 8231 von 1897.

McLean & Burnett, Akkumulator. Nr. 9456 von 1897.

Dunn, Akkumulatorelektroden. Nr. 9631 von 1897.

König, Element. Nr. 2024 von 1898.

Am 16. April 1898;

Otto, Ozon. Nr. 11010 von 1897.

Lyte, Elektrolyse von Chlorzink. Nr. 11190 von 1897.

Weil, Quintaine und Lepsch, Vernickeln von Aluminium. Nr. 12691 von 1897.

Hartenstein, Calciumcarbid. Nr. 28226 von 1897.

Langbein, Apparat für galvanostegische Zwecke. Nr. 885 von 1898.

Am 23. April 1898:

Rowbotham, Element. Nr. 2378 von 1897.

Angel, Verarbeitung sulfidischer Zinkerze. Nr. 9409 von 1897.

Greenfield, Metallfällung. Nr. 21976 von 1897.

Weil und Levy, Versilbern von Aluminium. Nr. 22961 von 1897.

Memmo, Carbide. Nr. 24077 von 1897.

Dercum, Chromate aus Elementflüssigkeiten. Nr. 3801 v. 1898.

Am 30. April 1898:

Rowbotham, Elemente. Nr. 9276 von 1897.

Gesner, Eisen-Wasserstoff-Legierung. Nr. 9403 von 1897.

Lindner, Akkumulatoren. Nr. 11861 von 1897.

Davis, Natriumchlorat. Nr. 12534 von 1897.

de Bechi, Verarbeitung von innig verwachsenen Kupfer-Zink-Bleierzen. Nr. 285 von 1898.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 581. Steinbart, Dr. C. J., Techn. Chemiker, London S.W., Palace-Mansion, Buckinhamgate.

„ 582. de Hemptinne, Dr. Alexander, Gent, Rue de la vallée 56.

„ 583. Sahlin, C., Hütteningenieur, Falun, Schweden.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 639. Traumüller, Dr. Friedr., Professor am Nicolai-Gymnasium, Leipzig, Auenstrasse 8.

Adressenänderungen.

Nr. 568. Schultz. An seine Stelle tritt das Chemisch-technische Laboratorium der kgl. techn. Hochschule, München.

„ 252. Merck, jetzt: Darmstadt, Mühlstrasse 33.

„ 552. Pick, jetzt: Karlsruhe, Rudolfstrasse 14. 3.

Gestorben.

Nr. 486. Hurter.

Berichtigung.

In Heft 7, S. 200, Spalte 2, Zeile 2 v. u. ist Nr. 334 Weber zu streichen.

Dritter internationaler Kongress für angewandte Chemie. Wien 1898.

Das Organisationskomitee des Kongresses (vergl. diese Zeitschrift Heft 18, S. 444) hat unsere Gesellschaft zur Teilnahme eingeladen. Es wird eine besondere Sektion für Elektrochemie gebildet, in welcher vorläufig nachstehende Fragen zur Besprechung gelangen sollen:

1. Über einheitliche Bezeichnung bei elektrochemischen Arbeiten.
2. Neues auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie.
3. Zur Frage der Errichtung elektrochemischer Lehrkanzeln und Laboratorien.
4. Praktische Erfahrungen auf elektrochemischem Gebiete.
5. Neues aus der elektrotechnischen Praxis.

Das vorläufige Programm kann von der Geschäftsstelle des Kongresses, Wien IV, 2, Schönburgstrasse 6, bezogen werden.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 22. — 20. Mai 1898. — IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Bericht über die V. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft am 14. und 15. April 1898 in Leipzig.

Erster Tag.

(Fortsetzung.)

Vorsitzender: Nachdem wir uns für die weiteren Verhandlungen gestärkt haben, beginnen wir mit dem Vortrage des

Herrn Dr. Coehn-Göttingen:

EINE METHODE ZUR TRENNUNG VON KOBALT UND NICKEL.

Es ist meine Aufgabe über eine elektrolytische Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel zu berichten. Ich bitte aber zuvor, einige Thatsachen erläutern und durch Versuche illustrieren zu dürfen, aus denen die Methode abgeleitet worden ist. Und zwar möchte ich dabei anknüpfen an Versuche, welche ich auf der vorigen Jahresversammlung über die Fortführung schlecht leitender Flüssigkeiten in Kapillaren gezeigt habe. Die Deutung dieser von Gustav Wiedemann und Quincke studierten Erscheinung giebt Helmholtz. Bei der Berührung heterogener Stoffe erfolgt eine Elektricitäts-Erregung. Es bildet sich an der Berührungsstelle eine elektrische Doppelschicht aus, in der Weise, dass der positive Teil der Ladung in den einen, der negative in den anderen Stoff fällt. Bei der Berührung schlecht leitender Flüssigkeiten mit Glas z. B., ladet sich zumeist das Glas negativ, die Flüssigkeit positiv. Führt man in die Enden der Kapillare Elektroden ein, so wird die positiv geladene Grenzschicht der Flüssigkeit von der negativen Elektrode angezogen. Und ist die Kapillare so eng, dass die mittleren Teile von der geladenen Grenzschicht durch Reibung mitgerissen werden, so sieht man die Flüssigkeit als Ganzes zur negativen Elektrode sich hinbewegen. Als besonders geeignet für das Studium dieser Erscheinung erweisen sich Kapillaren, die so hergestellt sind, dass ein Glasrohr an einem Ende zugeschmolzen, noch heiss rasch durch einen Wasserstrahl geführt und auf diese Weise mit zahllosen engen Sprüngen versehen wird. Ein solches Röhrchen mit Aceton gefüllt, steht hier (Demonstration)

in einem ebenfalls Aceton enthaltenden Becherglase. Innerhalb und ausserhalb des Röhrchens befinden sich die Elektroden. Schliesse ich den Strom, so sieht man sofort die Flüssigkeit als Ganzes je nach der Stromrichtung steigen oder sinken, zur negativen Elektrode hinwandern. In einer unlängst veröffentlichten Arbeit in Wiedemanns Annalen konnte aus dem Studium dieser Erscheinung bei zahlreichen Stoffen das Gesetz der Spannungsreihe für Nichtleiter abgeleitet werden, dem auch die alten Spannungsreihen für feste Isolatoren sich vollkommen unterworfen zeigten. Es lautet: Stoffe von höherer Dielektricitätskonstante laden sich positiv bei Berührung mit Stoffen von niederer Dielektricitätskonstante.

Es wurde nun weiter die Frage aufgeworfen, wie sich bei dem Vorgange, den ich eben demonstriert habe, Ionen verhalten würden, welche sich innerhalb der Flüssigkeit befänden. Nehmen wir an, Glas und Röhrchen seien mit Kupfersulfat angefüllt. So lange die beiden Teile der bei der Berührung von Flüssigkeit und Glas gebildeten Doppelschicht aneinander haften, können sie keine Wirkung nach aussen hin ausüben. Erfolgt aber bei genügend hoher Potentialdifferenz der Elektroden eine minimale Verschiebung der Flüssigkeit aus der Kapillare heraus, so muss die jetzt frei liegende negative Ladung der Glaswand auf die positiven Kupfer-Ionen anziehend wirken. Zu einer sichtbaren Kupfer-Abscheidung im Spalt kann es aber nicht kommen. Die durch die Berührung entstandenen Elektricitätsmengen sind weitaus zu gering um eine genügende Menge von Ionen zu neutralisieren. Die abgeschiedenen Spuren aber können nicht weiter wachsen; sie würden einen Zwischenleiter mit anodischem und kathodischem Ende bilden und so am einen Ende um ebensoviel abnehmen wie am andern Ende zunehmen.

Vor einer Reihe von Jahren hat nun Herr Professor Braun Metallabscheidung in engen Spalten bemerkt und eingehend beschrieben. Bei einer Reihe von Salzlösungen trat die Erscheinung, welche Herr Braun Elektrostenolyse nannte, ein, bei anderen blieb sie aus. Wir sind nach dem Vorhergehenden in der Lage voraus zu sagen, wann die Erscheinung eintreten, wann ausbleiben muss. Wir erkannten, dass eine minimale Metallabscheidung erfolgen muss, wenn die Potentialdifferenz an den Elektroden ausreicht, eine Verschiebung der Flüssigkeit als Ganzes hervorzubringen. Die Metallspur wird sichtbar werden in den Fällen, in welchen ein Mittelleiter an Gewicht zunimmt. Dies tritt ein

a) wenn das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift, z. B. bei allen Platinsalzen;
b) im Falle der Bildung von unlöslichen Verbindungen, insbesondere Superoxyden an der Anode;
c) bei Oxydulsalzen, deren negatives Ion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann.

Wir sehen hier ein Gefäss mit Silbernitrat projiziert, darin das Röhrchen und innerhalb und ausserhalb desselben die Elektroden. (Demonstration). Silbernitrat bildet bei der hohen am Spalt vorhandenen Stromdichte am anodischen Ende Silbersuperoxyd. Ich schliesse den Strom in der Richtung, dass der Draht innerhalb des Rohres negativ wird. Nun befindet sich das anodische Ende des Mittelleiters innerhalb, das kathodische ausserhalb des Rohrs. Wir bemerken demgemäss an der Aussenseite des Spaltes ein Wachsen des Metalles, bis es in Flittern zu Boden fällt. An der Innenseite steigt, nachdem sich eine Schicht von Superoxyd gebildet hat, ein Strom von Sauerstoffbläschen empor.

Würden wir statt des Silbernitrats Kaliumsilbercyanid anwenden, in welchem sich kein Silbersuperoxyd bildet, sondern die Anode aquivalent gelöst wird, so wird die Erscheinung der Stenolyse nicht eintreten.

Um noch andere Beispiele zu nennen, so kann Kupfersulfat, wie vorher erwähnt, die Erscheinung nicht geben, wohl aber muss sie bei Kupferchlorür eintreten, indem hier das anlangende Chlor nicht die Anode löst, sondern Kupferchlorid bildet.

Ein besonders auffallender Unterschied zeigte sich nun bei den Salzen von Kobalt und Nickel. Kobaltsalze ergaben regelmässig Stenolyse, Nickelsalze nicht. Da hier nur die Superoxydbildung in Betracht kommen kann, so wurde geschlossen, dass nur Kobaltsalze elektrolytisches Superoxyd bilden, Nickelsalze nicht.

Gemeinsam mit Herrn Dr. Salomon habe ich nun untersucht, ob hier die Bedingungen für eine Trennungsmethode vorlagen. Durch eine Reihe von Versuchen wurde zunächst festgestellt, dass der aus einem Gemisch von Kobalt- und Nickelsalzen erhaltene Niederschlag an der Anode vollkommen nickelfrei war. Von den drei hier aufgestellten Platinschalen enthält die erste Kobaltsulfat, die

zweite gewöhnliches käufliches Nickelsulfat, die dritte reines kobaltfreies Nickelsulfat. Die Schalen bilden die Anoden. Bereits nach kurzem Stromdurchgange (Demonstration) zeigt die erste Schale einen dunklen Überzug von Superoxyd, die zweite einen ebensolchen, während in der dritten keine Spur von Niederschlag an der Anode vorhanden ist. Um alles Kobalt aus der Lösung als Superoxyd zu gewinnen, ist es erforderlich, dass man die Abscheidung von Kobalt und Nickel an der Kathode verhindert. Zu diesem Zwecke wird ein leichter abscheidbares Metall, am einfachsten Kupferlösung, zugesetzt. Die Lösungen müssen während der Elektrolyse neutral gehalten werden. Der technischen Gewinnung von reinem Kobalt nach dieser Methode dürften keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Der qualitative Nachweis kleinster Spuren von Kobalt in Nickellösungen ist nunmehr leicht zu führen, indem man in die erwärmte Lösung zwei mit einer Stromquelle verbundene Platindrähte taucht und beobachtet, ob auf der Anode sich ein dunkler Überzug bildet. Unsere quantitativen Ergebnisse gedenken wir demnächst zu publizieren.

Ich habe mir erlaubt diese einfache Methode hier vorzuführen, weil es vielleicht nicht ohne Interesse ist, dass man imstande ist, aus einem so abseits liegenden physikalischen Phänomen, wie es die Stenolyse ist, die Grundlagen für eine chemische Trennungsmethode herzuleiten. (Lebhafter Beifall!)

Vorsitzender: Ich spreche Dr. Coehn den Dank der Versammlung für die interessanten Mitteilungen aus. Besonders dankbar wird das neue analytische Hilfsmittel begrüsst werden.

Wünscht jemand das Wort? Das ist nicht der Fall.

Dann kommen wir zu dem folgenden Vortrag.

Herr Prof. Dr. Küster-Breslau:

VORFÜHRUNG EINIGER VORLESUNGS-VERSUCHE.

Im vorigen Jahre hat Nernst gelegentlich eines vor der Berliner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages[1]) eine von Hittorf[2]) näher untersuchte Erscheinung demonstriert, welche zeigt, in wie hohem Grade die Potentialdifferenz von Kupfer gegen eine Kupfersalzlösung abhängt von der Konzentration der Kupferionen in diesser Salzlösung.

Die fragliche Erscheinung ist die, dass zwar im gewöhnlichen Daniellelement, in welchem Kupfer in Kupfersulfatlösung, Zink in Zinksulfatlösung einander gegenüberstehen, nach Schliessung des Stromkreises Zink in Lösung geht, während Kupfer gefällt wird, dass aber nach Zusatz von überschüssigem Cyankalium zu der Kupfersalzlösung umgekehrt Kupfer in Lösung geht, während Zink niedergeschlagen wird.

Die Theorie erklärt dies bekanntlich folgendermassen. Im Daniellelement ist die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{RT}{2}\left(\ln\frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} - \ln\frac{P_{Cu}}{p_{Cu}}\right),$$

worin bedeutet: R die Gaskonstante, T die absolut gemessene Temperatur, 2 die Wertigkeit der Zink- und Kupferionen, P_{Zn} und P_{Cu} die konstanten Lösungsdrucke des Zn und Cu, p_{Zn} und p_{Cu} die veränderlichen osmotischen Drucke der Zn- und der Cu-Ionen.

So lange es sich um gewöhnliche Konzentrationen handelt, ist der ganze Ausdruck positiv, und zwar nahe 1,1 Volt. p_{Zn} und p_{Cu} sind nicht sehr verschieden, P_{Zn} aber ist sehr viel mal grösser, etwa 10^{38} mal grösser als P_{Cu}. Die Kupferionen werden nun aber durch Zusatz von Cyankalium fast quantitativ in das komplexe Ion $Cu(CN)_2'$ übergeführt, wodurch p_{Cu} sehr klein, $\frac{P_{Cu}}{p_{Cu}}$ also sehr gross wird, jedenfalls grösser als $\frac{P_{Zn}}{p_{Zn}}$, so dass der ganze Ausdruck für E negatives Vorzeichen bekommt, d. h. der Strom kehrt sich um.

Ich habe nun versucht, an Stelle des Cyankaliums noch andere Reagentien anzuwenden, welche die Konzentration der Kupferionen verschieden stark, aber weniger zurückdrängen, als es das Cyankalium thut, so dass in ihnen das Kupfer weniger stark negativ wird, als in Cyankaliumlösung. Die so entstandenen Versuche scheinen mir deshalb besonders interessant zu sein, weil sie wieder einmal so recht schlagend den engen Zusammenhang zwischen analytischen Reaktionen und elektrochemischen Erscheinungen hervortreten lassen.

[1]) Ber. 1897, 1547—1563.

[2]) Z. f. physik. Chem. 10, 593 (1892).

Die hier stehenden drei H-Röhren[1]) sind drei Elemente vom Typus des Daniellelementes.

In Nr. 1 steht gegenüber:

$$Cu \mid CuSO_4 \mid KNO_3 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb;$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

in Nr. 2:

$$Cu \mid CuSO_4 \mid KNO_3 \mid CdSO_4 \mid Cd;$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

in Nr. 3:

$$Cu \mid CuSO_4 \mid KNO_3 \mid ZnSO_4 \mid Zn.$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

Schliesse ich nacheinander in den drei Ketten den Strom, so zeigt das Galvanoskop an, dass in allen drei Ketten Kupfer ausfällt, während das unedlere Metall sich auflöst. Der Strom fliesst im Elektrolyten im Sinne der untergezeichneten Pfeile. Der Zeiger des Galvanoskopes schlägt immer nach derselben Seite aus, die wir als positive von der anderen unterscheiden wollen, und zwar stellt er sich nacheinander auf die Teilstriche + 8, + 15 und + 25 ein[2]), was ja der Stellung des Bleies, des Cadmiums und des Zinkes in der elektrochemischen Spannungsreihe entspricht. Ich bringe jetzt zu den Kupferlösungen der drei Elemente je 1 ccm Natronlauge von etwa 1,3 %, wodurch das gelöste Kupfer als Kupferhydroxyd ausgefällt wird, ohne dass sehr viel überschüssige Natronlauge in die Lösung kommt.

Das Kupferhydroxyd ist nun zwar eine recht schwer lösliche Substanz, es ist aber keineswegs unlöslich, und das, was gelöst bleibt, wird wegen der grossen Verdünnung der Lösung in Bezug auf Kupferhydroxyd grossenteils in Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und OH' gespalten sein, so dass die Lösung in Bezug auf $Cu^{\cdot\cdot}$ eine ganz bestimmte, zwar kleine, aber doch nicht unendlich kleine Konzentration aufweisen wird.

Der Ausdruck $\ln \frac{P_{Cu}}{p_{Cu}}$ in unserer obigen Formel muss demnach grösser geworden sein, es lässt sich aber nicht ohne weiteres vorhersagen, ob dadurch der ganze Ausdruck für E nur kleiner, oder gar schon negativ geworden ist. Um das zu prüfen, schliesse ich die Ketten, in denen, was ich nochmals besonders hervorhebe, das Kupferhydroxyd in sehr **verdünnter** Natronlauge suspendiert ist. Wir finden, dass beim Schliessen der drei Ketten

$$Cu \mid Cu(OH)_2 \mid KNO_3 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

$$Cu \mid Cu(OH)_2 \mid KNO_3 \mid CdSO_4 \mid Cd$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

$$Cu \mid Cu(OH)_2 \mid KNO_3 \mid ZnSO_4 \mid Zn$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

der Zeiger des Galvanoskopes zwar immer noch im selben Sinne ausschlägt, wie vorhin, dass die Ausschläge aber meist kleiner geworden sind, nämlich der Reihe nach + 1, + 8 und + 21 Teilstriche.

Jetzt bringe ich zu den Kupferlösungen noch je 2 ccm sehr konzentrierter, kalt gesättigter Natronlauge. Dadurch wird die Konzentration der Kupferionen in den Lösungen noch bedeutend kleiner gemacht; denn für gesättigte Lösungen von Kupferhydroxyd — und um solche handelt es sich hier — hat ja das Produkt der Konzentrationen beider Ionen, das Löslichkeitsprodukt, wie es Ostwald nennt, einen konstanten Wert

$$C_{Cu} \cdot C_{OH}{}^2 = \text{konst.}^{1)}$$

Da nun mit der konzentrierten Natronlauge sehr viele Hydroxylionen in die Lösung gekommen sind, C_{OH} also sehr viel mal grösser geworden ist, so muss C_{Cu} sehr viel mal kleiner werden, damit der konstante Wert des Löslichkeitsproduktes wieder hergestellt werde. p_{Cu} ist also jetzt vielmal kleiner, als vorhin, hierdurch muss E für alle Ketten kleiner geworden sein, vielleicht ist es sogar schon negativ geworden. Um dies zu prüfen, schliesse ich nacheinander den Stromkreis der einzelnen Zellen.

Mit **konzentrierter** Natronlauge erweist sich

$$Cu \mid Cu(OH)_2 \mid KNO_3 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$$
$$\text{»»»}\,\text{———————}\!\!\longrightarrow$$

$$Cu \mid Cu(OH)_2 \mid KNO_3 \mid CdSO_4 \mid Cd$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

$$Cu \mid Cu(OH)_2 \mid KNO_3 \mid ZnSO_4 \mid Zn$$
$$\longleftarrow\!\!\text{———————}\,\text{«««}$$

In der ersten Kette hat sich also in der That die Richtung des Stromes umgekehrt, es löst sich jetzt Kupfer auf, während Blei abgeschieden wird; in den beiden anderen Ketten aber ist die ursprüngliche Stromrichtung erhalten geblieben, nur sind auch hier die Ströme geschwächt. Die Ausschläge des Galvanoskopes sind nämlich — 2; + 6 und + 19.

Jetzt gebe ich zu jeder der Kupfer enthaltenden Lösungen je 1 ccm einer verdünnten Lösung von Schwefelammonium. Hierdurch wird, wie bekannt, das Kupferhydroxyd in Kupfersulfid verwandelt, die Lösung wird schwarz. Dieser Vorgang kann aber nach bekannten Gesetzen[2]) der analytischen Chemie nur deshalb eintreten, weil

---

[1]) Siehe Lüpke, Elektrochemie, 2. Aufl., S. 116.

[2]) Die Zahlen ändern ihre Grösse, nicht aber ihr Vorzeichen, sehr mit den äusseren Bedingungen.

[1]) Näheres siehe bei Ostwald, Analytische Chemie, 2. Aufl., S. 72.

[2]) Siehe Ostwald, Analytische Chemie, 4. Kapitel, § 4.

unter den gegebenen Verhältnissen das Löslichkeitsprodukt des Schwefelkupfers überschritten wurde. C_S, die Konzentration der Schwefelionen ist aber nicht sehr verschieden von C_{OH}, der Konzentration der Hydroxylionen, es muss also C_{Cu} im Löslichkeitsprodukt des Schwefelkupfers $C_{Cu} \cdot C_S$ sehr viel mal kleiner sein, als das C_{Cu} im Löslichkeitsprodukt des Kupferhydroxydes. Unser p_{Cu} ist also durch den Zusatz des Schwefelammoniums noch wieder sehr viel mal kleiner geworden. Prüfen wir, so finden wir:

$$Cu \mid CuS \mid KNO_3 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb \quad (\text{»»} \longrightarrow)$$

$$Cu \mid CuS \mid KNO_3 \mid CdSO_4 \mid Cd \quad (\text{»»} \longrightarrow)$$

$$Cu \mid CuS \mid KNO_3 \mid ZnSO_4 \mid Zn \quad (\longleftarrow \text{««})$$

und die Ausschläge — 26; — 14; + 2. Jetzt wird also nicht nur das Blei, sondern auch schon das Cadmium sehr energisch durch Kupfer gefällt, während umgekehrt das Zink noch im stande ist, die Spuren gelösten Kupfers aus der Schwefelkupferlösung niederzuschlagen.

Gehen wir weiter. Zu jeder der Kupferelektroden kommt eine Portion Cyankalium. Das schwarze Schwefelkupfer verschwindet. Wie kommt das? Es muss in der Lösung etwas vor sich gehen, was die Konzentration der Kupferionen noch kleiner macht, als sie dem Löslichkeitsprodukt des Schwefelkupfers entspricht. Dieser Vorgang ist die Bildung der komplexen Kaliumcuprocyanatverbindung[1]) $KCu(CN)_2$, welche sich fast ausschliesslich in die Ionen $K^\cdot$ und $Cu(CN)_2'$ spaltet, Cupriionen $Cu^{\cdot\cdot}$ aber so gut wie gar nicht bildet. p_{Cu} ist also wieder kleiner geworden, so klein, dass jetzt E für alle drei Ketten negativ wird; denn wir finden

$$Cu \mid KCu(CN)_2 \mid KNO_3 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb \quad (\text{»»} \longrightarrow)$$

$$Cu \mid KCu(CN)_2 \mid KNO_3 \mid CdSO_4 \mid Cd \quad (\text{»»} \longrightarrow)$$

$$Cu \mid KCu(CN)_2 \mid KNO_3 \mid ZnSO_4 \mid Zn \quad (\text{»»} \longrightarrow)$$

und die Ausschläge — 44; — 30 und — 7. Wir sehen also, wie das Kupfer durch die allmähliche Zurückdrängung der Konzentration der Kupferionen in seiner Umgebung unter Anwendung bekannter Reagentien der analytischen Chemie gezwungen werden kann, nacheinander erst das Blei, dann das Cadmium, dann sogar das Zink aus ihren Salzlösungen auszufällen.

[1]) Siehe Ostwald, Analytische Chemie, S. 80 und 154.

Für Solche, welche etwa die obigen Versuche nachmachen möchten, mögen noch einige nähere Angaben hier Platz finden.

Die H-Röhren, deren Schenkel 3 cm weit sind, fassen, bis zum oberen Rande der Verbindungsröhre gefüllt, etwa 65 ccm. Die Kaliumnitratlösung ist zweiprozentig. Damit sich die Lösungen der beiden Schenkel beim Umrühren der Flüssigkeit nach Zusatz der Reagentien nicht mischen, ist in die Verbindungsröhre ein starker, vorher gut mit der Salpeterlösung durchtränkter Wattepfropf eingeschoben. Zur Kupferelektrode, einem spiralig aufgerollten Kupferdraht, kommt je 1 ccm einer Kupferlösung, die 2 % des Doppelsalzes $CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ enthält. Für Darstellung des verwandten Schwefelammoniums war Ammoniak von 5 % mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden. Als Blei, Cadmium und Zinkelektroden wurden die Amalgame dieser Metalle (gesättigt, mit überschüssigem Metall) verwendet.

Es ist natürlich nicht erforderlich, sich streng an diese Vorschriften zu halten, es sind nur die Bedingungen, die ich zufällig gewählt habe. Im allgemeinen werden die Galvanometerausschläge erst einige Minuten nach Zusatz der Fällungsmittel konstant. Vor jedem Stromschluss ist umzurühren. (Beifall.)

Vorsitzender: Wir sind Herrn Prof. Küster zu Dank verpflichtet, dass er uns diese Hilfsmittel zur Anschauung gebracht hat. Die Verhältnisse sind zwar bekannt, aber es ist oft schwierig, sie dem Schüler klar zu machen.

Sind über diesen Vorgang Fragen zu stellen?

Aus der Versammlung heraus wünscht man Auskunft darüber, ob sich P_{Cu} gar nicht ändert.

Vorsitzender: Ändert man das Lösungsmittel, dann ändert sich auch die Grösse von P_{Cu}. Es handelt sich hier um das additive Gesetz des endosmotischen Druckes.

Prof. Küster: Ich möchte hierzu bemerken, dass die Mengen der verwandten Reagentien ausserordentlich klein sind. Kupfer ist z. B. nur in einigen Centigrammen zugesetzt. Die Natur des Lösungsmittels wird demnach durch die Reagentien so gut wie nicht geändert; es bleibt fast reines Wasser.

Herr Dr. Haber-Karlsruhe:



ÜBER STUFENWEISE REDUKTION DES NITROBENZOLS MIT BEGRENZTEM KATHODENPOTENTIAL.

Der elektrische Strom ist bisher in der organischen Elektrochemie als ein Reaktionsmittel betrachtet worden, dessen Wirkungen durch Stromdichte, Stromdauer und — gelegentlich — durch das Elektrodenmaterial bestimmt werden.

Diese Anschauungsweise ist eine unvollkommene. Oxydations- und Reduktionsprozesse hängen in erster Linie von dem Potential der Elektrode ab, an welcher sie ablaufen, und Stromdichte, Stromdauer und Elektrodenmaterial sind nur insofern bedeutsam, als sie das Elektrodenpotential und seine Änderungen im Gang der Elektrolyse bestimmen. Die Vorgänge bei der Elektrolyse organischer Körper sind ihrem eigentlichen Wesen nach nicht klar geworden, weil man diesen prinzipiellen Zusammenhang übersah. Ich wünsche am Beispiel der Nitrobenzolreduktion zu zeigen, dass die Beachtung des Elektrodenpotentials eine Aufklärung ermöglicht.

Ich gehe nicht auf das von Gattermann und seinen Schülern und von Noyes, Clement und Dorrance studierte Verhalten des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure ein, sondern beschränke mich auf die alkoholisch-alkalische, alkoholisch-schwefelsaure und die essigsaure Lösung. Alle Angaben im folgenden verstehen sich für bei Zimmertemperatur ausgeführte Reduktionen.

Ich betrachte zunächst die alkoholisch-alkalische Lösung, (25 g Nitrobenzol, 40 g Ätznatron, 50 g Wasser, 350 g Alkohol). Eine platinierte Platinkathode zeigt sich in dieser Lösung gegen die Dezinormalelektrode (Hg, $Hg_2\,Cl_2$, $^1/_{10}$ norm. KCl) um 0,72 Volt negativ. Dabei ist die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle beider Lösungen gleich Null betrachtet. Bei kathodischer Polarisation der platinierten Platinelektrode wird diese immer negativer. Etwa bei 1,29 Volt treten Wasserstoffblasen an der Kathode auf. Um dieses tiefe Potential zu erreichen, bedarf es bei gut durchgerührtem Elektrolyten der ansehnlichen Stromdichte von etwa 3,5 Amp. pro qdm.

Je weiter man sich von dem Potential —0,72 Volt abwärts dem Werte von —1,29 Volt nähert, um so grösser ist die Reduktionsenergie, welche an der Kathode gegenüber dem gelösten Nitrobenzol geübt wird. Arbeitet man nun, wie dies bei der praktischen Ausführung solcher Versuche vielfach üblich ist, mit einer mässigen Stromdichte, z. B. von $1^1/_4$ Amp. pro qdm Kathodenfläche, so hält sich in dem gut durchgerührtem Elektrolyten das Kathodenpotential anfangs etwa 0,2 Volt unter dem natürlichen Potential. Aber im Fortgang der Elektrolyse sinkt es allmählich immer tiefer bis zum Auftreten lebhafter Wasserstoffentwicklung hinab. Bei der konstanten Stromdichte wird also die Reduktionskraft der Kathode, welche durch ihr Potential bestimmt ist, langsam immer grösser bis zu einem maximalen Wert. Die Wirkung dieses Vorgangs ist der zu vergleichen, die bei einer rein chemischen Reduktion erzielt wird, wenn succesive immer neue und immer stärker wirkende reduzierende Agentien in den Prozess eingeführt werden. Handelt es sich um einen Prozess, welcher einstufig und eindeutig verläuft, wie etwa um die Reduktion von Chlor zu Salzsäure, so ist dies Verfahren ohne Bedenken, handelt es sich aber um ein Produkt, welches in mehreren Stufen reduziert werden kann, so wird die konstante Stromdichte Übereinanderlagerung der Prozesse bedingen, wo das konstante Kathodenpotential Sonderung und Scheidung ermöglicht.

Für die Reduktionsversuche mit konstantem bezw. gemessenem Kathodenpotential diente der Apparat Fig. 240 u. 241, welcher einen modifizierten Wehrlinschen Elektrolyser[1]) darstellt. Er besteht aus zwei Glasringen mit Platinplatten als Elektroden und zugleich Endwänden und einem Pergamentpapierblatt als Diaphragma zwischen den Ringen. Beide Platinplatten sind platiniert. Die Kathode hat ein 1 mm weites Loch in der Mitte. Ein Glasrohr ist auf die Kathodenrückfläche aufgeschmolzen oder — wenn die chemische Natur des Elektrolyten es gestattet — aufgekittet. Ein Flüssigkeitsfaden zieht sich — durch eine in der Figur nur teilweise gezeichnete Pipette angesogen — vom Kathodenraum des Elektrolysers durch das aufgeschmolzene Glasröhrchen zu einem Schälchen mit $^1/_{10}$ norm. Chlorkaliumlösung, in welche der Heber einer Dezinormalelektrode taucht. Das Aufschmelzen oder Aufkitten des Glasröhrchens muss so geschehen, dass das Platin der Kathodenrückseite vom Elektrolyten später nirgends berührt wird. Der Elektrolyt im Kathodenraum wird durch einen Wasserstoffstrom beim Gange der Elektrolyse durchgerührt. Der zu $^5/_6$ gefüllte Kathodenraum enthielt bei den

[1]) Diese Zeitschrift III. S. 450.



Versuchen 50 ccm und die Kathodenfläche, welche der Elektrolyt bespülte, war $^1/_4$ qdm.

Die Messeinrichtung zeigt Fig. 239. Man erkennt drei Stromkreise, der erste führt von einer Anzahl Elementen oder Akkumulatoren durch ein Kupfervoltameter und Ampèremeter zu den Zellpolen. Ein Gefällsdraht, dessen Verwendung wohl ohne weiteres aus der Zeichnung erhellt, erlaubt die elektromotorische Kraft zu steigern oder zu verkleinern. Der zweite Stromkreis führt von der Zellkathode und der Dezinormalelektrode als Polen zum Gefällsdraht, an dessen Enden ein Akkumulator eine konstante Spannungsdifferenz aufrecht hält. Dieser Stromkreis enthält als Nullinstrument das Kapillarelektrometer (nebst der in der Figur weggelassenen üblichen Wippe zum Einschalten und Kurzschliessen des Kapillarelektrometers). Der dritte Stromkreis führt einerseits von der Zelle, andererseits vom Akkumulator zu einem Präzisionsvoltmeter, an welchem Badspannung der ersteren, Klemmenspannung des letzteren kontrolliert werden.

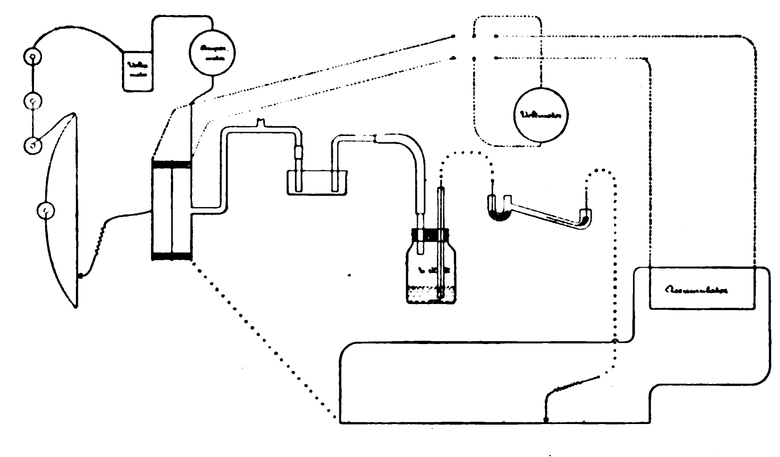
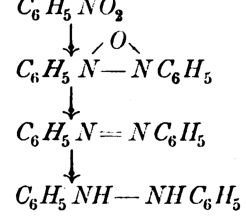


Fig. 239.

Ich erwartete zunächst mit diesem Apparate durch passend abgestufte Kathodenpotentiale das übliche Reduktionsschema alkoholisch-alkalischer Nitrobenzollösung



$$C_6H_5NO_2 \downarrow C_6H_5N \overset{O}{-} NC_6H_5 \downarrow C_6H_5N=NC_6H_5 \downarrow C_6H_5NH-NHC_6H_5$$

stufenweise zu realisieren. Der erste Schritt gelang. Ich elektrolysierte die Lösung, deren Zusammensetzung ich früher genannt habe, und sorgte, dass die Kathode niemals mehr als 0,93 Volt gegen die Dezinormalelektrode negativ wurde. Diese Begrenzung erlaubte anfänglich in dem kleinen Apparate fast $^1/_2$ Amp. Stromstärke zu verwenden. Beim Fortgang der Elektrolyse musste die Stromstärke langsam verkleinert werden. Als 0,05 Amp. bereits ein Sinken des Potentials unter — 0,93 Volt veranlassten, wurde der Versuch abgebrochen. Der Elektrolyt enthielt neben etwas unverändertem Nitrobenzol fast nur Azooxybenzol, von welchem 76% der nach der Stromquantität möglichen Ausbeute krystallisiert isoliert wurden. Eine kleine Menge Azobenzol war in diesen Krystallen durch eine um ein geringes rötere Färbung angedeutet. Einmaliges Umkrystallisieren reichte hin sie vollständig davon zu befreien. Eine erhebliche Bildung von Azobenzol war bei der Elektrolyse also durch die Wahl der Bedingungen vermieden worden.

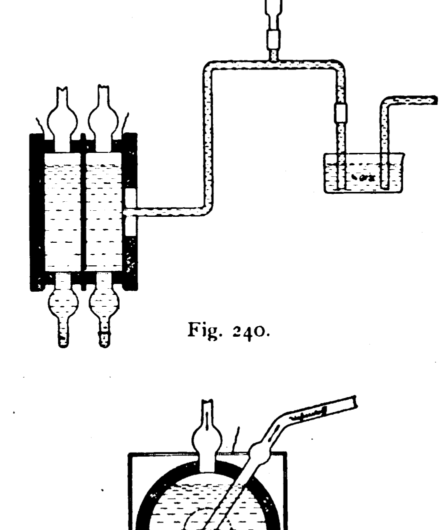


Fig. 240.

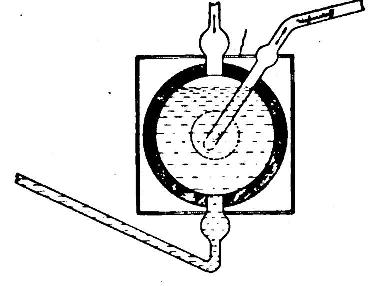


Fig. 241.

An dieses Ergebnis knüpfte sich die wichtige Frage, ob Spuren Hydrazobenzol und Anilin sich gebildet hatten. Die Verneinung dieser Frage bedeutete, dass deren Entstehen an ein tieferes Kathodenpotential, als das benutzte, geknüpft war, die Bejahung hingegen besagte, dass nicht die Thatsache der Entstehung dieser weiter reduzierten Stufen, sondern nur die Geschwindigkeit und demzufolge der Umfang ihrer Bildung durch das höhere oder tiefere Kathodenpotential bestimmt werden.

Die Frage konnte dahin entschieden werden, dass sowohl Anilin wie Hydrazobenzol in Spuren entstanden waren. Ihr Nachweis forderte besondere

Methoden. Durch Einwirkung starker Salzsäure in der Hitze wurde das im Elektrolyten vorhandene Hydrazobenzol zunächst in Benzidin verwandelt. Darauf wurde die stark saure Lösung zur Entfernung von Azooxybenzol und Alkohol zunächst ausgeäthert und sodann mit Wasserdampf durchblasen und nunmehr die Acidität durch Alkali bis fast zur Neutralität beseitigt. Anilin ist, wie ich früher an anderer Stelle angemerkt habe, als sehr schwache Base aus neutraler und schwach saurer Lösung flüchtig. Ich beobachtete damals, dass erst 11 Äquivalente Schwefelsäure auf 1 Äquivalent Anilin dessen Uebergehen mit Wasserdampf verhinderten.[1]) Aus der spurenweis sauren Lösung geht Anilin mit den ersten Wasserdämpfen über und wird durch seine Chlorkalkreaktion scharf erkannt; in alkalischer Lösung gehen alsbald auch kleine Mengen Benzidin mit über. Diese Base giebt in sehr grosser Verdünnung in Wasser gelöst eine gelbe Chlorkalkreaktion, welche die Anilinreaktion trübt oder völlig verdeckt und veranlasst, dass das Anilin übersehen wird. Benzidin seinerseits weist man im Wasserdampfdestillationsrückstand äusserst scharf nach, indem man diesen in der Kälte mit Nitrit und Salzsäure versetzt, alkalisch macht, R-Salz hinzufügt und in der entstehenden roten Lösung des Benzidindisazodioxynaphtalinsulfosauren Natrons, die zuvor schwach sodaalkalisch gemacht wird, ungebeizte Baumwolle ausfärbt. In einer reinen wässerigen Benzidinlösung als Ausgangslösung wird in diesem Falle eine blaue Baumwollfärbung erhalten. Diese Färbung bewahrt ihre Nüance in verdünnt saurer, neutraler und sodaalkalischer Lösung. In verdünntem Ätzalkali wird sie, offenbar durch Salzbildung der Naphtolhydroxyle, rot.

Die rote Farbe schlägt beim Spülen in Wasser wieder in Blau um. Dieses Umfärben in verdünntem Alkali und die Farbenwiederherstellung in fliessendem Wasser gestattet den Benzidinfarbstoff in den feinsten Spuren auch da zu erkennen, wo durch Verunreinigung der Lösung mit dem analogen Anilinfarbstoff die Färbung getrübt ist. Benzolazodioxynaphtalinsulfosäure wird durch Ätzkali einfach von der Faser abgezogen, zu der es als nicht substantiver Farbstoff keine Verwandtschaft hat.

Mit der Auffindung des Anilins und Hydrazobenzols verknüpfte sich eine sehr auffallende Beobachtung. Beide Substanzen waren sichtlich in Mengen von annähernd gleicher Grössenordnung zugegen, Anilin eher überwiegend als zurücktretend. Daraus folgte, dass entweder Hydrazobenzol in alkalischer Lösung leicht schon bei hohen Potentialen zu Anilin reduzierbar sein musste oder, wenn dies nicht der Fall war, dass das Anilin nicht über das Hydrazobenzol weg gebildet sein konnte. Versuche mit einer Lösung von Hydrazobenzol in der gleichen alkoholischen Natronlauge, die mit Nitrobenzol versetzt als Elektrolyt gedient hatte, lehrten, dass Hydrazolbenzol äusserst schwierig weiter reduziert wird. Die Verwendung der achtfachen Stromquantität, welche für das gleiche Volumen Nitrobenzollösung gedient hatte, und ein Kathodenpotential von — 1,3 und von — 1,47 Volt lieferte immer nur Spuren Anilin. Auch der Elbssche Kunstgriff führte zu keinem anderen Resultat. Als den Elbs'schen Kunstgriff bezeichne ich die Benutzung einer Zinkkathode. An einer solchen findet die Wasserstoffentwicklung erst bei viel tieferem Kathodenpotential statt, als an einer platinierten Platinkathode. Ich beobachtete bei 2 Amp. Stromdichte das Kathodenpotential von — 1,78 Volt. Elbs hat die Wirkung der Zinkkathode in saurer Lösung, in welcher er sie benutzte, damit erklären wollen, dass das Zink gleichzeitig als Kathode chemisch gelöst und elektrolytisch wieder abgeschieden wird. Diese Erklärung ist nicht haltbar. Lösung von Zink an der Kathode bedeutet Übergang positiver Elektricität in Gestalt von Zinkionen in die Lösung und dieser Uebergang ist nicht möglich, wenn der Strom dieselben Ionen gleichzeitig an derselben Stelle im entgegengesetzten Sinn aus der Lösung herausfördert. Die Bedeutung des Elbs'schen Kunstgriffes, die diesen Forscher vom Nitrobenzol in alkoholisch saurer Lösung zum Anilin führte, ist vielmehr in dem tieferen Kathodenpotential zu sehen.

In der alkalischen Lösung des Hydrazobenzols ist dieser Kunstgriff, wie erwähnt, erfolglos in Rücksicht auf die Absicht eine reichliche Anilinbildung zu erzwingen. Wenn also die tiefsten Kathodenpotentiale und grosse Strommengen das Hydrazobenzol nur spurenweise in Anilin überführen, so kann die Entstehung des Anilins bei dem viel höheren Potential der Azooxybenzolbildung nicht über das Hydrazobenzol hinweg geschehen sein, welches dabei nur in ganz untergeordneten Spuren entsteht.

Wie aber kommt sie zu stande? Diese Frage beantwortet das folgende Reduktionsschema.

[1]) Haber: Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. München 1896, bei R. Oldenbourg. S. 18.



Alkoholisch-alkalische Lösung:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2$$

$$C_6H_5N(O)-NC_6H_5 \quad (C_6H_5N=NC_6H_5) \quad C_6H_5NH-NHC_6H_5$$

Bamberger[1]) giebt an, dass Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin unter glatter Bildung von Azooxybenzol reagieren. Ich bin dieser Reaktion näher getreten. Die Lösung des Nitrosobenzols in Alkohol ist grün. Versetzt man sie mit einigen Tropfen wässeriger Natronlauge und giesst sie dann sofort in eine alkoholische Lösung von Phenylhydroxylamin ein, so verschwindet bei Mengen von rund $^1/_2$ g (0,463 g C_6H_5NHOH und 0,440 g C_6H_5NO) in etwa einer Sekunde jeder Grünstich und man isoliert nach dem Eingiessen in Wasser und Ausäthern sofort reines Azooxybenzol in vorzüglicher Ausbeute.

Ist das Azooxybenzol auf diese Weise gebildet, so muss sich Nitrosobenzol als Zwischenstufe bei der Elektrolyse erweisen lassen. Dies gelang leicht, als ich der alkoholisch-alkalischen Nitrobenzollösung α-Naphtol und Hydroxylaminchlorhydrat zufügte und bei —0,9 bis —0,92 Volt Kathodenpotential 2 Stunden mit 0,5—0,6 Amp. Stromstärke elektrolysierte. Der Elektrolyt zeigt schon durch seine tiefrote Farbe die Gegenwart des charakteristischen Benzolazo-α-Naphtols an, welches nach folgender von Bamberger ermittelten Gleichung entsteht

$$C_6H_5NO + H_2NOH + C_{10}H_7OH = C_6H_5N = NC_{10}H_6OH + 2H_2O.$$

Der Farbstoff liess sich auf das einfachste identifizieren, indem der Elektrolyt mit Wasser und Äther versetzt und die wässerige rote Lösung nach Trennung vom Äther und schwachem Ansäuern zum Ausfärben von Wolle benutzt wurde.

Diese Wollenfärbung erwies sich in jeder Weise identisch mit der, welche nach Liebermann und Kostanecki bereitetes, nach Zincke und Bindewald gereinigtes, bei 206° schmelzendes Benzolazo-α-Naphtol in mit etwas Alkohol versetzter schwach schwefelsaurer Lösung auf Wolle ergab. Die Übereinstimmung in der Nüance, im Verhalten gegen Alkali (Orangefärbung), gegen konz. Säure (violettblaue Färbung), gegen konz. Salpetersäure (gelber Fleck mit blauviolettem Rand), gegen Zinnchlorür und Salzsäure (Entfärbung) war so vollkommen, dass jeder Zweifel an der Identität ausgeschlossen blieb.

Es wäre erwünscht gewesen, das Nitrosobenzol selbst in Substanz zu fassen. Aber dies ist unmöglich. Einmal nämlich ist Nitrosobenzol in überschüssiger alkoholischer Natronlauge sehr vergänglich. Die Lösung färbt sich in Kürze gelb und enthält dann Verwandlungsprodukte, deren Studium dem Bambergerschen Arbeitsgebiet angehört, in das ich nicht eingreifen wollte. Zweitens belehrt die Potentialmessung, dass keinerlei Aussicht ist, Nitrosobenzol jemals in fassbarer Menge zu isolieren. Die Veränderlichkeit des Nitrosobenzols in Alkohol, obwohl sie ziemlich gross ist, lässt doch so viel Zeit, eine Potentialmessung zu machen, und diese erweist, dass Platin in alkoholischer Nitrosobenzollösung wesentlich positiver als in der analogen Nitrobenzollösung ist. Die platinierte Kathode zeigt gegen die Dezinormalelektrode —0,48 Volt. Da nun die Elektrode bei kathodischer Polarisation nicht positiver werden kann, so können die Nitrosobenzolkonzentrationen niemals in das Bereich messbarer Mengen hinaufreichen. Es kann nur in jenen verschwindenden Spuren zugegen sein, welche das Potential noch nicht heben und muss sofort zu Phenyl-β-Hydroxylamin weiter reduziert werden, wenn ihm nicht im Hydroxylamin und α-Naphtol Körper geboten werden, die es bei der Entstehung vermöge einer hohen Vereinigungsenergie unter Bildung eines stabilen Derivates beschlagnahmen.

Fehlen diese Körper, so wird das entstehende Phenyl-β-Hydroxylamin mit nachgebildetem Nitrosobenzol unter Azooxybenzolbildung reagieren. Je höher das Kathodenpotential, je geringer also die Reduktionsenergie, um so reiner wird die Azooxybenzolbildung verlaufen. Arbeiten wir bei tieferen Potentialen, so wird das entstehende Phenylhydroxylamin mit einer Geschwindigkeit gebildet, welche es der Reaktion mit Nitrosobenzol zum Teil entzieht und zwei anderen Prozessen überliefert, welche wirksam sind, um es zu verändern. Der eine ist der Zerfall des Phenylhydroxylamins unter der Einwirkung von Alkali, der andere die Reduktion zu Anilin.

Das Azooxybenzol nun, welches nach diesen Darlegungen als ein Körper erscheint, der durch eine chemische Sekundärreaktion von grosser Prompt-

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 30, S. 2278.

heit seitlich vom direkten Stufengang der Reduktion auftritt, ist ein Depolarisator von schwach depolarisierenden Eigenschaften. Eine halbgesättigte Lösung von Azooxybenzol in derselben alkoholischen Natronlauge, welche für die Nitrobenzolreduktion verwendet worden war, erteilte bei einer Kathodenstromdichte von nur 0,32 Amp. pro qdm. der platinierten Platinkathode bereits das tiefe Potential von — 1,1 Volt. Das Reduktionsprodukt des Azooxybenzols ist Hydrazobenzol. Ueber die Rolle des Azobenzols sind meine Versuche noch nicht abgeschlossen. Ich habe es vorbehaltlich definitiver Fixierung auf Grund der bisherigen Beobachtungen aus der geraden Linie Azooxy- — Hydrazobenzol seitlich herausgesetzt und werde in einigen Wochen darauf in einer besonderen Mitteilung zurückkommen. Über Hydrazobenzol und sein Verhalten habe ich bereits berichtet.

Ich gehe zur alkoholisch sauren Lösung über:

Nach Häussermann's und Elbs' Versuchen war das Reduktionsschema das folgende:

$$C_6H_5NO_2$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5N - NC_6H_5 \text{ (}\searrow O \swarrow\text{)}$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \longrightarrow NH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5NH_2$$

Das Anilin war durch den Elbs'schen Kunstgriff, die Zinkkathode, erreicht.

Platiniertes Platin in alkoholisch schwefelsaurer Nitrobenzollösung (25 g Nitrobenzol, 30 g H_2SO_4, 100 g Wasser, 300 g Alkohol) ladet sich, gegen die Decinormalelektrode gemessen, schwach positiv. Die Differenz der Ladungen, welche die Platinkathode in der alkoholisch-alkalischen und in der alkoholisch-sauren Lösung zeigt, ist etwa gleich der elektromotorischen Kraft der Ostwald'schen Konzentrationskette:

$$H \left| \begin{array}{cc} H\text{-Ionen} & H\text{-Ionen} \\ \text{in } {}^1/_1 \text{ norm. Säure} & \text{in } {}^1/_1 \text{ norm. Alkali} \end{array} \right| H$$

In der alkalischen Lösung haben wir — 0,72, in der sauren + 0,04 Volt. Bei Stromdurchgang sinkt das Kathodenpotential naturgemäss, so dass die Decinormalelektrode gegen die Kathode positiv wird. Die saure Nitrobenzollösung hat eine geringere Depolarisationsgeschwindigkeit als die alkalische. Das Kathodenpotential sank schon bei 1 Amp. Stromdichte um 0,32 Volt unter das natürliche Potential. Eine bei diesem Potentialwert durchgeführte Elektrolyse mit Aufwand von $^2/_3$ Amp.-Stunden lieferte nicht wie der analoge Versuch in alkalischer Lösung glatt Azooxybenzol, sondern wesentlich eine mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung unflüchtige Substanz; wie später erkannt wurde: p-Amidophenol.

Ich wiederholte Häussermanns Versuch und zwar sowohl mit der Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Nitrobenzol, welche dieser Forscher benutzte, als mit der ähnlichen stärker sauren Lösung, die Elbs' früher als Elektrolyt diente. In beiden Fällen entstanden unter Häussermanns Arbeitsbedingungen die von ihm namhaft gemachten Produkte: Azooxybenzol, Benzidin und daneben etwas Anilin. Aus der Elbs'schen Lösung ist die Benzidinbildung ceteris paribus geringer. Ich bemerke, dass Azooxybenzol am bequemsten gefasst wird, wenn man nach dem Abdunsten des Alkohols ausäthert und den Ätherrückstand mit Bichromat und verdünnter Schwefelsäure kocht. Schmierige Nebenprodukte werden oxydiert und Azooxybenzol aus der erkalteten Lösung mit Äther rein ausgezogen. Azobenzol ist in gleicher Weise gegen Bichromat und Schwefelsäure beständig und würde gefunden werden, wenn es entstände, was nicht der Fall ist.

Häussermann's Angabsn sind also zutreffend aber nicht erschöpfend. Häussermann hat neben diesen Substanzen einen leicht veränderlichen Körper angemerkt. Dies ist, wie ich feststellte, das in reichlicher Menge entstehende p-Amidophenol und das p-Phenetidin. Beide beweisen die intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin. p-Phenetidin entsteht beim Stehen von Phenyl-β-Hydroxylamin in alkoholischer verdünnter Schwefelsäure, wie ich durch einen besonderen Versuch leicht ermittelte. Nach dem Abdunsten des Alkohols ist es bei diesem Versuche mit Wasserdampf aus der neutralisierten Lösung leicht abzutreiben und erteilt dem Wasserdampfdestillat die charakteristische Eisenchlorid- und Chlorkalkreaktion, welche ich vorführe. Zur Identifizierung diente weiter sein sublimierbares Chlorhydrat und sein Acetylderivat, das Phenacetin.

Mit dem Phenyl-β-Hydroxylamin war der Ausgangspunkt für die Aufklärung des Prozesses gegeben.

Ich suchte zunächst nach den Reduktionsstufen die auf Phenyl-β-Hydroxylamin folgen. Es konnte sein, dass Phenyl-β-Hydroxylamin bei der Reduktion unter Verlust einer Hydroxylgruppe Hydrazobenzol lieferte, das in Benzidin überging. Anilin konnte



dann als tiefere Reduktionsstufe über das Hydrazobenzol hinweg entstanden sein, dessen Umlagerungsgeschwindigkeit in Benzidin in dem Elektrolyten nicht sehr gross ist. Die Reduktion mit begrenztem Kathodenpotential entschied dagegen. Phenyl-β-Hydroxylamin ist ein schlechter Depolarisator. Platiniertes Platin ladet sich in seiner alkoholisch schwefelsauren Lösung etwa auf denselben Betrag gegen die Decinormalelektrode wie in der gleichen Nitrobenzollösung. Aber die Stromdichte, welche bei einem Kathodenpotential von — 0,35 möglich ist, erreicht nur 0,4 Amp. pro qdm. Um eine Hydrazobenzol- bezw. Benzidinbildung zu begünstigen, eine Anilinbildung zu benachteiligen, ging ich unter das Kathodenpotential von — 0,30 Volt nicht hinab. Der Elektrolyt bestand aus der gleichen alkoholischen Schwefelsäure, welche als Lösungsmittel für Nitrobenzol bei der Elektrolyse mit begrenztem Kathodenpotential gedient hatte. Da in dieser das Phenyl-β-Hydroxylamin durch Umlagerung in p-Amidophenol und p-Phenetidin langsam verbraucht ward, wurde eine konzentriert alkoholische Phenylhydroxylaminlösung langsam während der Elektrolyse zugefügt. Eine Stromquantität von 0,2 Amp.-Stunden unter diesen Bedingungen angewandt, erzeugte keine merkliche Menge Benzidin, obwohl sie der Theorie nach ausgereicht hätte, fast 1 g davon zu bilden. Es entstand vielmehr direkt als unmittelbares Reduktionsprodukt Anilin. Ich prüfte auch die Möglichkeit, dass Phenyl-β-Hydroxylamin mit Anilin zu Hydrazobenzol sich kondensieren könnte. Ich fand, dass diese Reaktion unter den im Elektrolyten herrschenden Verhältnissen sich nicht verwirklicht. Danach ist Benzidin bezw. das Hydrazobenzol durch dessen Umlagerung es entsteht, lediglich das Resultat weiterer Reduktion einer Verbindungsstufe, welche vor dem Phenyl-β-Hydroxylamin von der geraden Reduktionslinie abzweigt.

Diese Verbindung ist das Azooxybenzol. Ich elektrolysierte es in alkoholisch-saurer Lösung unter Benutzung einer Thonzelle als Diaphragma. Der Elektrolyt war in derselben Weise wie für Nitrobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin aus den früher genannten Mengen Schwefelsäure, Alkohol und Wasser zusammengemischt und enthielt in 350 ccm 6 g Azooxybenzol gelöst. Das Azooxybenzol erwies sich dabei als ein recht träger Depolarisator. Mit 2 Amp. Stromstärke, 50 qcm einseitiger Kathodenfläche und 5,87 Amp.-Stunden, welche theoretisch genügen um 10 g Hydrazobenzol bezw. Benzidin aus Azooxybenzol zu erzeugen, wurden nur $1^1/_2$ g der gemischten Sulfate von Anilin und Benzidin erzeugt, während die Hauptmenge des Azooxybenzols noch unverändert war. Für den Vorgang, der bei der Nitrobenzolelektrolyse beobachtet wird, bildet das Ergebnis eine befriedigende Deutung. Azooxybenzol wird zu schwer reduziert, als dass es im Elektrolyten bei Häussermanns Arbeitsweise nicht in einiger Menge beim Versuchsschluss noch sollte gefunden werden. Das durch Reduktion entstehende Hydrazobenzol aber unterliegt der Konkurrenz zweier Vorgänge, von denen der eine die Umlagerung in Benzidin, der andere die Reduktion zu Anilin ist.

Es bleibt noch die Frage, wie Azooxybenzol und wie Phenyl-β-Hydroxylamin entstehen. Hier gelangen zwei wesentliche Nachweise. Es fand sich zunächst, dass die Reaktion des Nitrosobenzols mit Phenyl-β-Hydroxylamin in sauer-alkoholischer Lösung ebenfalls glatt aber mit viel geringerer Geschwindigkeit als in alkoholisch-alkalischer Lösung zum Azooxybenzol führt. Bei den gleichen Mengen, bei denen in alkalischer Lösung, wie ich früher angegeben, die grüne Farbe etwa in einer Sekunde verschwand, bedurfte es beim Parallelversuch in saurer Lösung etwa 10 Sekunden, um das gleiche Kriterium der Reaktionsbeendigung, das Verschwinden der letzten grünen Nitrosofärbung wahrzunehmen. Zweitens gelang es, das Nitrosobenzol in Gestalt eines Derivates zu fassen. Ich elektrolysierte alkoholisch saure Nitrobenzollösung unter Zusatz von Hydroxylamin und α-Naphtylamin.

(Nitrobenzol 2 ccm, Alkohol 35 ccm, Schwefelsäure konz. $2^1/_2$ ccm, Wasser 30 ccm, Hydroxylaminchlorhydrat 2 g, α-Naphtylamin 1 g).

Bei der Elektrolyse der Lösung mit dem Kathodenpotential — 0,54 Volt, einer Stromdichte von rund 2,2 Amp. pro qdm platinierte Kathode färbte sich im Laufe von 4 Stunden der Elektrolyt tiefrot, offenbar unter Entstehung eines roten Farbstoffes. Zu dem gleichen Phänomen gab die Elektrolyse eines grossen Quantums ähnlich gemengter Bestandteile (10 g Nitrobenzol, 250 ccm Alkohol, 100 ccm Schwefelsäure verd., 5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 3 g α-Naphtylamin) mit Thonzelle in einem Becherglase unter Benutzung einer blanken Platinkathode von 130 qcm einseitiger Oberfläche, Anlass. Bei diesem Versuch wurde 1 Amp. Stromstärke 6 Stunden lang benutzt. Ich lege einen Teil des Elektrolyten vom zweiten Versuch vor. Die Identifizierung des

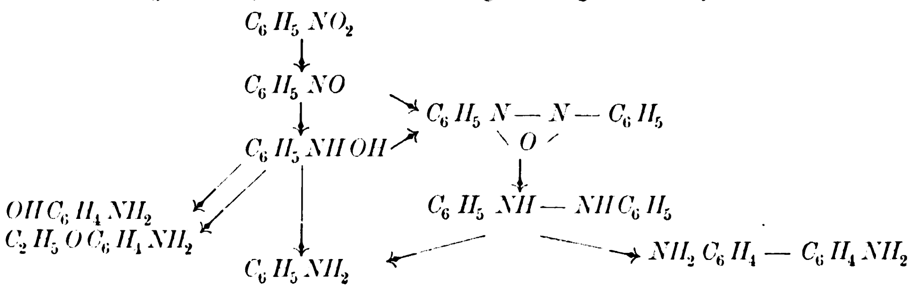
Farbstoffs ist hier nicht so einfach wie bei dem in alkalischer Lösung gebildeten Benzolazo-α-Naphtol. Offenbar enthält die Lösung das erwartete Benzolazo-α-Naphtylamin, aber diesem Farbstoff sind andere färbende Verbindungen beigemengt, die seine koloristischen Eigenschaften modifizieren. Die Wollfärbung und noch mehr die Färbung auf tannierte Baumwolle, fällt deshalb viel trüber aus als die analogen Färbungen mit reinem Benzolazo-α-Naphtylamin. Die Violettfärbung der gefärbten Wolle mit konz. Säure, die Gelbfärbung mit Alkali, die der reinen Benzolazo-α-Naphtylaminfärbung zukommen, sind deutlich, aber minder klar in der Nuance und der Vergleich der Färbungen nach ihrem Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure verrät präzis die Gegenwart eines schwerer reduzierbaren roten Nebenfarbstoffes. Indessen lässt sich das Vorhandensein des gesuchten Benzolazo-α-Naphtylamins und damit der Beweis der Nitrosobenzolbildung auf einem Umweg erbringen. Behandelt man nämlich den stark alkalisch gemachten Elektrolyten andauernd mit Wasserdampf, so verbleibt schliesslich als unflüchtig eine rote Krystallmasse, aus einem Teil des α-Naphtylamins und den Farbstoffen bestehend. Diese Masse wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure bis zur Entfärbung gekocht. Aus der Zinnchlorürlösung konnte, nachdem sie alkalisch gemacht war, in den ersten, mit Wasserdampf übergehenden Anteilen, durch Chlorkalk- und Fichtenspahnreaktion das Anilin scharf erkannt werden. Damit ist die Gegenwart des vom Nitrosobenzol derivierenden Azofarbstoffs in dem gefärbten Elektrolyten erwiesen, denn kein anderes Reduktionsprodukt des Nitrobenzols vermag einen Farbstoff mit Hydroxylamin und α-Naphtylamin zu liefern, der mit Zinn und Salzsäure reduziert unter Anilinbildung sich spaltet. Phenyl-β-Hydroxylamin, an das man denken könnte, giebt in saurer, alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin und α-Naphtylamin keine Färbung.

Danach stellt sich das Reduktionsschema der alkoholisch-sauren Lösung wie folgt:

Es blieb noch die Frage, ob Nitrosobenzol in saurer Lösung, in der es recht beständig ist, in Substanz fassbar sei, aber die Potentialmessung belehrte auch hier vom Gegenteil. Die alkoholisch saure Nitrosobenzollösung erteilt einer Platinkathode eine Ladung von + 0,21 Volt gegen die Decinormalelektrode. Dieser um 0,15 Volt den Wert für Nitrobenzol übertreffende Betrag beweist, dass Nitrosobenzol niemals in mehr wie verschwindender Konzentration existieren kann, sondern sofort zu β-Phenylhydroxylamin weiter reduziert werden muss. In dieser Hinsicht ist also in saurer Lösung die Sachlage dieselbe wie in alkalischer.

Überblicken wir das ganze System: die Reduktionsgeschwindigkeit oder Reduktionsenergie, welche durch das Kathodenpotential determiniert ist, einerseits, andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären chemischen Prozesse, welche primär gebildete Reduktionsprodukte je nach dem chemischen Zustand der Lösung in verschiedener Weise weiter verändern, bestimmen durch ihre Konkurrenz den Ablauf der Vorgänge.

In alkalischer Lösung wirft die prompte Reaktion, die zwischen Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin abläuft, die Hauptmasse beider Zwischenprodukte aus der geraden zum Anilin hinabführenden Reduktionslinie seitlich als Azooxybenzol heraus. Gesteigerte Reduktionsenergie, das heisst tieferes Kathodenpotential hebt einen Teil des Phenyl-β-Hydroxylamins über diese Klippe hinweg und überantwortet es zwei anderen Prozessen, dem Zerfall in alkalischer Lösung und der Reduktion zu Anilin. Wäre die Geschwindigkeit der Reduktion des Phenyl-β-Hydroxylamins zu Anilin sehr gross, so wäre Hoffnung, namhafte Anilinmengen bei sehr tiefen Kathodenpotentialen auch in alkalischer Lösung zu erhalten. Dies gelingt nicht. Man bleibt auf kleine Anilinanteile beschränkt und hat danach die in saurer Lösung erwiesene Reduktionsträgheit des Phenyl-β-Hydroxylamins auch in der alkalischen Lösung anzunehmen. Azooxybenzol ferner geht langsam in Hydrazobenzol über, ohne durch



eine rein chemische Umwandlungsreaktion auf diesem elektrochemischen Wege gestört zu werden, und Hydrazobenzol seinerseits liefert Spuren Anilin.

In saurer Lösung ist die Reduktionsgeschwindigkeit des zwischen Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin ablaufenden Prozesses viel geringer. Spielend werden deshalb grosse Mengen Phenyl-β-Hydroxylamin im Elektrolyten angehäuft, welche durch die Umlagerungsreaktion, der dieser Körper unterliegt, in der Hauptmasse als Amidophenol und p-Phenetidin seitlich herausgeschafft, in kleinem Betrage zu Anilin reduziert werden. Azooxybenzol wird aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gebildet und langsam zu Hydrazobenzol reduziert. Um das Hydrazobenzol konkurrieren nun wieder eine Umlagerungsgeschwindigkeit und eine Reduktionsgeschwindigkeit, jene ist die Geschwindigkeit der Benzidinbildung, diese die der Reduktion zu Anilin.

Einen, wie ich glaube, prägnanten Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung bringe ich zum Schlusse. Aus diesen Betrachtungen folgt, dass Phenyl-β-Hydroxylamin leicht darstellbar sein muss, wenn man die Geschwindigkeit seiner Umlagerung sehr klein macht und gleichzeitig ein tiefes Kathodenpotential wählt, welches über die Nitrosostufe und die Azooxybenzolbildung rasch hinwegführt. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist nun — der Verseifungsgeschwindigkeit ähnlich — eine Funktion der Acidität. In einem mit 10% Wasser versetzten Eisessig fand ich sie bei Zimmertemperatur so klein, dass Phenyl-β-Hydroxylamin noch nach 3 Tagen durch die Überführung in Nitrosobenzol und dessen Tropfenfarbe bei der Wasserdampfdestillation erkennbar war.

Die Bedingungen der Elektrolyse waren danach vorgezeichnet: Ein Elektrolyt von kleiner Acidität, d. h. eine Säure von geringer Leitfähigkeit, eine niedrige Temperatur, eine hohe Stromdichte und gleichzeitig eine nicht zu geringe Stromstärke, um die Elektrolyse nicht zu sehr hinauszuzögern. Diese Bedingungen sind nicht ganz leicht zu vereinigen.

Ich realisierte sie, indem ich ein Becherglas mit eingesetzter Thonzelle als Apparat, eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 215 ccm Eisessig, die mit Wasser auf 425 ccm verdünnt war, eine blanke Platinkathode von 25 qcm einseitiger Fläche und eine Stromdichte von anfangs $1^1/_2$, später 1 Amp. benutzte. Bei der geringen Leitfähigkeit der essigsauren Lösung bedurfte ich der elektromotorischen Kraft von über 80 Volt, obwohl der Anodenraum mit verdünnter Schwefelsäure des kleineren Widerstandes wegen beschickt war. Die hohe Spannung strebte den Elektrolyten stark zu erwärmen. Doch gelang es durch gut wirkende, gläserne Kühlschlangen im Anoden- und Kathodenraum und kräftiges Rühren der Kathodenlösung mit einem Kohlensäurestrom, die Temperatur unter 20° C. zu erhalten. Der Widerstand der Zelle nahm bei der Elektrolyse langsam ab, sodass die Spannung schliesslich auf 36 Volt vermindert werden konnte. An der Kathode wurde dauernd, wie dies zur sicheren Innehaltung des tiefen Potentials erwünscht war, schwache Wasserstoffentwicklung beobachtet. Bei dieser Arbeitsweise enthielt nach 6—8 Stunden der Elektrolyt massenhaft Phenyl-β-Hydroxylamin und es genügte, einige Kubikcentimeter herauszunehmen, sie mit Bichromat und Schwefelsäure zu versetzen und Wasserdampf einzublasen, um sofort in dichten Strömen grünes Nitrosobenzol daraus abzutreiben, das durch Verwandlung in Benzolazo-α-Naphtol weiter identifiziert wurde. Ich habe 44 Amp.-Stunden aufgewandt und bei der zweitägigen Versuchsdauer immer wieder bis zum Abbruch des Experiments an entnommenen Proben das Phenyl-β-Hydroxylamin durch seine Verwandlung in Nitrosobenzol erwiesen.

Die Anilinbildung war bei dem langen Versuch eine relativ kleine. Die aufgewandten 44 Ampèrestunden hätten der Theorie nach ausgereicht um $27^1/_2$ g Nitrobenzol in Anilin zu überführen. Statt dessen fanden sich nur 1,08 g Anilin. Es ist dies in Übereinstimmung mit der früher erläuterten geringen Depolarisationskraft des Phenyl-β-Hydroxylamins. Überdies enthielt der Elektrolyt auch Azooxybenzol und es ist die Anilinbildung zu einem Bruchteil wohl dessen Reduktion zuzuschreiben, die in dem schwach sauren Elektrolyten nicht auf der Zwischenstufe des Hydrazobenzols durch die Benzidinumlagerung eingeschränkt bezw. aufgehalten wird.

Ich will diese Mitteilungen nicht schliessen, ohne der Mitwirkung meines Assistenten Herrn S. Grinberg zu gedenken, der mit der grössten Hingabe und vielem Geschick mich unterstützt hat. (Lebhafter Beifall.)

Vorsitzender: Meine Herren! Herr Dr. Haber hat uns mit einer solchen Fülle an Material überschüttet, dass wir nicht in der Lage sein werden, die zahlreichen und hochinteressanten Punkte zu diskutieren. Ich möchte bemerken, dass diese Ar-

beit einem lange von mir gehegten Wunsche entgegenkommt; das was er ausgeführt hat, habe ich bisher vermisst.

Wenn ich eine kleine Bemerkung hinzufügen soll, so richtet die sich gegen eine Äusserung des Herrn Dr. Haber. Ich bin der Meinung, das Material der Elektroden übt einen sehr bedeutenden Einfluss auf das Ergebnis der Elektrolyse aus. In der Litteratur sind keine systematischen Sammlungen in dieser Richtung vorhanden. Schon Schönbein giebt an, dass Alkohol an einer Anode von Platin oxydiert wird, nicht aber an einer von Eisen. Angesichts der vorgerückten Zeit möchte ich vorschlagen, auf eine Diskussion dieses Vortrages zu verzichten, eventuell dieselbe morgen vorzunehmen.

Ich habe nun noch mitzuteilen, dass das Königl. Kultusministerium ein Begrüssungs-Telegramm, unterzeichnet von Seiner Excellenz, dem Kultusminister v. Seydewitz, gesandt hat. (Beifall.)

Wir haben um 2 Uhr das Mittagessen angesetzt. Es steht noch der Vortrag des Herrn Dr. Bredig aus. Ich bitte denselben, sich recht kurz zu fassen.

Herr Dr. Bredig-Leipzig:

EINIGE ANWENDUNGEN DES ELEKTRISCHEN LICHTBOGENS.

Hochgeehrte Versammlung! Nicht eine abgeschlossene wissenschaftliche Untersuchung, sondern nur ein paar gelegentliche Versuche wünsche ich Ihnen vorzulegen, die nach unserem Einzuge in das neue Heim entstanden sind:

Bekanntlich lässt man bei Versuchen mit Hertzschen Wellen den Oscillatorfunken unter Petroleum durchschlagen. Mir fiel nun beim Arbeiten mit dem Ihnen heute vorgeführten Apparat von Drude auf, dass das Petroleum dabei stark schäumt. Ich sammelte das dabei entwickelte Gas und es erwies sich natürlich als brennbar. Es enthält reichliche Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe (30 %) und liefert im Vergleich zu Steinkohlengas ein sehr helles Licht. (Versuch.) Es handelt sich hier offenbar um nichts anderes, als um eine Art von trockner Destillation bei den sehr hohen Funkentemperaturen und um schnelle Abkühlung der Reaktionsprodukte ähnlich wie in der bekannten heisskalten Röhre von Deville. Manche organische Flüssigkeiten verharzen unter reichlicher Gasentwicklung hierbei auffallend wenig bei Behandlung mit dem Induktoriumfunken, so z. B. Äther (Versuch), Amylalkohol, Glycerin, Äthylalkohol, Aceton und Methylalkohol. Andere Flüssigkeiten, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Benzylchlorid etc. verharzen dagegen sehr schnell.

Da in der Hitze bekanntlich vorwiegend endotherme Stoffe sich bilden, so versuchte ich auf diesem Wege auch das endotherme Acetylen zu erhalten und benutze ebenso, wie Lepsius[1]) zur Zerlegung des Wassers, den energiereicheren Kohlelichtbogen (30 Volt 6 Ampère). Unter Petroleum entsteht auf diesem Wege ein hellleuchtendes Gas, welches 30 % schwere Kohlenwasserstoffe und in der That 6—8 % Acetylen enthält (Versuch, Nachweis mit ammoniakalischer Silberlösung) und dem bekannten Ölgas oder Pintschgas nahe steht. 100 Volume des Gases liefern übrigens ungefähr 90 Volume CO_2 beim Verbrennen. Auch aus Äthylalkohol erhält man, wie schon Quet[2]) gezeigt hat, durch den elektrischen Funken etwas Acetylen. Nachträglich wurde mir ein englisches Patent von Dunn bekannt für einen Apparat zur Vergasung flüssiger und fester Leuchtstoffe durch den elektrischen Lichtbogen, wobei der Urheber an eine angebliche elektrolytische Wirkung glaubt. Ich glaube vorläufig nicht, dass eine derartige Vergasung technisch rentabel ist.

Ich bin mit der Frage beschäftigt, wie die verschiedenen Flüssigkeiten, besonders Isomere, und ihre Gemische bei derartiger Behandlung mit elektrischen Funken und Lichtbogen in den hohen Temperaturen ihre Bestandteile zu gruppieren vermögen und ob ein Parallelismus dieser Erscheinungen mit den besonders von Berthelot und de Hemptinne studierten Wirkungen der sogenannten „dunklen" Entladungen zu finden ist.

Bei dieser Gelegenheit stiess ich auf eine hübsche Erscheinung. Bildet man nämlich mit Metalldrähten unter reinem Wasser einen elektrischen Lichtbogen, so zerstäuben Drähte aus Zink, Blei, Silber, Platin (auch Gold, wie ich noch während der Drucklegung nachträglich fand) zu einer äusserst feinen Suspension (werden vorgezeigt) dieser Metalle in Wasser, sodass tiefdunkle Flüssigkeiten entstehen, die besonders bei den Edelmetallen zuerst gefärbt durch

[1]) Berl. Ber. 23.

[2]) Quet, Compt. Rend. 46.



die Filter gehen und insbesondere beim Platin sich oft wochenlang nicht klären. Für Zink ist diese Zerstäubung bereits von Tichomiroff und Lidoff[3]) beschrieben worden. Sie beruht offenbar darauf, dass die Metalldämpfe des Lichtbogens in dem umgebenden kalten Wasser sofort als Nebel verdichtet werden, etwa wie Anilindampf mit Wasserdampf, und durch sofortige Erstarrung vor dem Zusammenfliessen bewahrt bleiben. Man kann mit Hilfe des Lichtbogens so aus Platindraht ohne chemische Reduktionsmittel sehr fein verteiltes und katalytisch wirkendes Platin herstellen. (Lebhafter Beifall.)

Schluss der Sitzung 2 Uhr.



[3]) Wied. Beibl. 8. 232.



ÜBER DIE KONSTITUTION DES QUECKSILBERS.*)

Von *C. Liebenow.*

M. H.! Vor einiger Zeit habe ich in der Zeitschrift für Elektrochemie [1]) eine Theorie des elektrischen Widerstandes der Metalle veröffentlicht, durch welche ich ein Mittel gefunden zu haben hoffe, in die Chemie der metallischen Körper tiefer einzudringen. Es gelang mir bereits mit Hilfe derselben, die Existenz einer Metallverbindung, nämlich des Kupferzinks (*Cu Zn*) sicher nachzuweisen. Heute beabsichtige ich Ihnen ein weiteres Ergebnis mitzuteilen. Es handelt sich um die Konstitution des Quecksilbers, jedenfalls eines der wichtigsten Metalle der ganzen Elektrizitätslehre — soll doch das Ohm gesetzlich mit Hilfe desselben normiert werden.

Bevor ich mich jedoch meinem Thema zuwende, möchte ich die Gelegenheit benutzen, darauf hinzuweisen, dass der Gedanke, der elektrische Widerstand der Metalle sei eine thermoelektrische Erscheinung, bereits vor mir ausgesprochen wurde, worauf mich Herr Professor Ostwald aufmerksam gemacht hat.

Schon im Jahre 1881 hat L. Lorentz [2]) gefunden, dass in einer Thermokette aus sehr kurzen Elementen der Strom einen dem Ohm'schen Gesetze entsprechenden Widerstand finden müsse, und dass diejenigen thermoelektrischen Eigenschaften der Metalle, welche ihren gewöhnlichen Widerstand ersetzen könnten, von ähnlicher Grössenordnung seien, wie die gewöhnlichen thermoelektrischen Kräfte. Um aber das Zustandekommen thermoelektrischer Kräfte in den metallischen Leitern zu erklären, stellte er die Hypothese auf, dass die Metalle im Innern diskontinuierlich seien, und dass sich überall im Innern elektrische Doppelschichten bildeten.

Unabhängig von Lorentz kam im Jahre 1892 W. Ostwald [3]) zu einem ähnlichen Resultat. Aber auch Ostwald sah sich genötigt, Diskontinuität im Innern der einfachen Metalle anzunehmen, doch weist derselbe bereits darauf hin, dass bei den Legierungen „zu den elektrischen Wirkungen der molekularen Unstetigkeit noch die der heterogenen Metallteilchen" hinzukomme.

Diese eigens für die thermoelektrische Natur des Widerstandes aufgestellte Hilfshypothese der Unstetigkeit war es wohl in erster Linie, welche die Physiker wenig geneigt machte, den Bahnen der genannten beiden Forscher zu folgen.

Ich selbst habe im Jahre 1890, ohne die Lorentz'sche Abhandlung zu kennen, begonnen, mich mit der Frage des metallischen Widerstandes zu beschäftigen und etwa folgendermaassen überlegt: Ist die Elektricität ein Stoff, der viel feiner ist, als die gewöhnliche Materie und ihre Moleküle, so werden die Metallmoleküle der Elektricität gegenüber dieselbe Rolle spielen müssen, wie grobe Metallklötze. Ein inniges Gemisch von Metallmolekülen, welches unseren Sinnen, selbst bei beliebiger Verstärkung durch Mikroskope etc., völlig homogen erscheint, muss sich der Elektricität gegenüber verhalten wie ein Sack mit groben Metallstücken. Jede Berührungsstelle verschiedenartiger Metalle, jedes Temperaturgefälle, welches sich über gleicharfiges Metall im Innern des Sackes erstreckt, muss beim Stromdurchgang zu thermoelektromotorischen Kräften Anlass geben.

Um aber die Frage zu prüfen, erschien mir die quantitative Seite die Hauptsache. Aus dem

*) Wegen Erkrankung des Verfassers nicht zum Vortrag gekommen.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 1897, Band 4, S. 201. Ferner C. Liebenow, Der elektrische Widerstand der Metalle. Halle a. S. 1897. W. Knapp.

[2]) L. Lorentz, Wiedem. Annal. Bd. 13, S. 600 u. f.

[3]) W. Ostwald, Über die Leitung der Elektricität durch Metalle. Zeitschr. f. physikalische Chemie, Band XI, S. 515.



Mischungsverhältnis der Moleküle musste sich der Widerstand einer Legierung direkt berechnen lassen. Dies gelang, und die ganze Hypothese erhielt dadurch eine bemerkenswerte Stütze. Ferner wurde es auf diese Weise möglich, auf zweierlei Wegen das Mischungsverhältnis einer aus zwei Metallen zusammengesetzten Legierung zu bestimmen: einmal auf gewöhnliche Weise, nämlich durch chemische Analyse, und zweitens durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes, was ich als physikalische Analyse bezeichnen möchte.

Betrachten wir die beiden Analysen etwas genauer, so finden wir, dass sie uns im Grunde über zwei verschiedene Dinge Aufschluss erteilen. Die chemische Analyse ergiebt die Mengen der vorhandenen Grundstoffe d. h. die Mengen der Atome ohne Rücksicht auf ihre Anordnung zu Molekülen, wie sie in der Legierung vorhanden sind. Der elektrische Strom dagegen wird nur durch die Moleküle beeinflusst; die einzelnen Atome im Inneren der Moleküle üben gar keine Wirkung auf ihn aus. — (Dies ergiebt sich im Laufe der Rechnung sehr deutlich. Soll nämlich ein solcher Einfluss auftreten, so müsste man dem Atom an der einen Seite eine von derjenigen der anderen Seite verschiedene Temperatur erteilen können, was an sich widersinnig ist.)

Es ist daher sehr wohl denkbar, dass die chemische Analyse mit der physikalischen in gewissen Fällen durchaus nicht übereinstimmt. So ergaben sich denn auch für die Kupferzinklegierungen sehr grosse Abweichungen, die Molekülmengen entsprachen in keiner Weise den Mengen des vorhandenen Kupfers und Zinks. Die Übereinstimmung war aber sofort hergestellt, sobald ich annahm, dass bei der Legierung immer ein Atom Zink mit einem Atom Kupfer zu einem Molekül zusammengetreten sei; ich konnte so, wie bereits erwähnt, die Existenz des Kupferzinkmetalles, das sich physikalisch ganz wie ein einfaches Metall verhält, nachweisen.[4])

Ich komme nun zu der angekündeten weitern Folgerung aus meiner Theorie. Um dieselbe ziehen zu können, bitte ich Sie zunächst einen Blick auf die Kurve der spezifischen Widerstände der Goldsilberlegierungen zu werfen. (Fig. 242.)

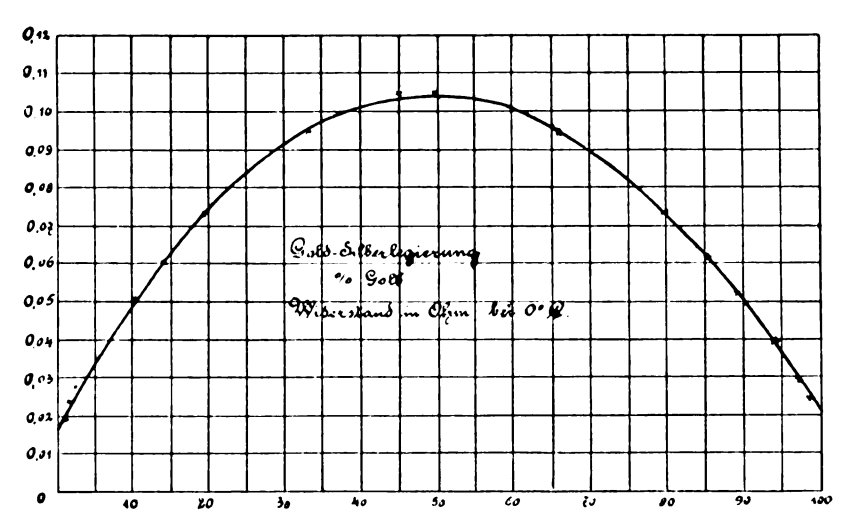


Fig. 242.

Die Ordinaten bedeuten die Widerstände, während die Abscissen die Volumprozente Gold wiedergeben. Die Kreuze bezeichnen die von Mathiessen beobachteten Widerstände, während die Kurve unter Zugrundelegung der thermoelektrischen Theorie des Widerstandes berechnet ist.

Der Kurvenzug beginnt bei 0 % Gold mit dem Widerstand des reinen Silbers und steigt mit dem Goldzusatz ziemlich rapide an. Mit grösserem Goldgehalt nimmt der Grad der Steigung jedoch beständig ab und bei etwa 49 % erreicht die Kurve ein Maximum, um sich von da in symmetrischer Weise nach unten zu wenden, bis der spezifische Widerstand des Goldes (100 % Gold) erreicht ist.

Dieser Kurvenzug ist typisch für die Legierungen. Bei 50 % ist der Widerstand der Gold-Silberlegierungen etwa fünfmal so gross als derjenige ihrer

[4]) C. Liebenow, Der elektrische Widerstand der Metalle. Halle a. S. W. Knapp. S. 40 u. f.

Komponenten. Für andere Legierungen ist dies Verhältnis grösser oder kleiner. —

Genau umgekehrt verläuft der Temperaturkoeffizient des Widerstandes. Während, wie Ihnen bekannt ist, der Widerstand der reinen Metalle für 1 ° C. etwa um 0,4 % zunimmt, nimmt dieser Einfluss der Temperatur beim Zusatz eines zweiten Metalles immer mehr ab und es gilt die Regel, dass im allgemeinen der Temperaturkoeffizient einer Legierung sich zu dem Temperaturkoeffizienten der reinen Metalle umgekehrt verhält, wie der thatsächliche Widerstand zu demjenigen Widerstande, welcher der mittleren Leitfähigkeit der Komponenten entsprechen würde. Sie können sich ein ungefähres Bild von dem Verlauf des Temperaturkoeffizienten machen, wenn Sie obige Kurve in Gedanken umkehren, so dass sie ihre konkave Seite nach oben kehrt.

Ich möchte jetzt eine weitere hierher gehörige Frage anregen, nämlich: Sind die Moleküle der festen Metalle einatomig oder mehratomig?

Die bisher im gasförmigen Zustand untersuchten Metalle haben sich als einatomig erwiesen; ob sie aber diese Konstitution auch im festen Zustande beibehalten, ist nicht sicher. Unbedingt mehratomig sind offenbar die Moleküle der Metallverbindnngen, und da sich die von mir aufgefundene Metallverbindung physikalisch gerade so wie die einfachen Metalle verhält, so darf man sich mit Recht der auch wohl durchgehrnd geteilten Meinung anschliessen, in den festen Metallen seien die Atome im allgemeinen zu grösseren Komplexen verbunden.

Auch von dem festen Quecksilber möchte ich daher annehmen, dass seine Moleküle mehratomig seien, während das gasförmige Quecksilber bekanntlich einatomige Moleküle besitzt.

Wie sind dann aber die Moleküle des flüssigen Quecksilbers beschaffen?

Aus der van der Waals'schen Gleichung der gemeinsamen Isotherme für den gasförmigen und flüssigen Zustand wird man schliessen, dass auch die Moleküle des flüssigen Quecksilbers einatomig sind, wie diejenigen des gasförmigen Quecksilbers. Allein dieser Schluss ist nicht ganz zwingend; van der Waals sagt selbst in der Vorrede zu der Übersetzung seines Werkes über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes:

„Streng genommen habe ich noch mehr beweisen wollen, nämlich die Identität beider Aggregatzustände. Findet nämlich die zum Teil begründete Vermutung, dass auch im flüssigen Zustande die Moleküle nicht zusammenfallen, um grössere Atomkomplexe zu bilden, ihre volle Bestätigung, so giebt es zwischen den beiden Zuständen nur noch den Unterschied der grösseren oder kleineren Dichte; mithin nur einen quantitativen Unterschied.

Dass Kontinuität vorhanden ist, kann nunmehr wohl als eine Thatsache angenommen werden, während die Identität noch einer weiteren Bestätigung bedarf. Obgleich das Vorhandensein auch der letzteren kaum zweifelhaft ist, gehen doch die Ansichten der Physiker auseinander.“

Sehen wir nun zu, wie sich nach der thermoelektrischen Theorie des Widerstandes das flüssige Quecksilber stellt.

Die grosse Verschiedenheit der Leitfähigkeit zwischen dem flüssigen und festen Quecksilber könnte sehr wohl in der Verschiedenheit der Atomgruppierung beruhen; allein der merkwürdig kleine Temperaturkoeffizient von 0,001 macht hier stutzig. Alle reinen Metalle, d. h. solche, die nur einerlei Moleküle enthalten, haben, wie gesagt, einen Temperaturkoeffizienten von etwa 0,004 und darüber. Woher nun der auffallend kleine Temperaturkoeffizient des flüssigen Quecksilbers, während wiederum das feste Quecksilber ganz regelrecht einen solchen von ca. 0,004 besitzt. So kleine Temperaturkoeffizienten kennen wir, wie wir vorhin sahen, zwar auch sonst an metallischen Leitern, aber nur an Legierungen. Ist daher das flüssige Quecksilber vielleicht auch eine Legierung?

In meiner Klassifizierung der metallischen Leiter [5]) habe ich unter Gruppe 6 die Möglichkeit von Legierungen vorausgesehen, deren Atome sämtlich aus demselben Grundstoff bestehen. Sind nämlich diese Atome in verschiedener Gruppierung oder Anzahl zu verschiedenartigen Molekülen zusammengetreten, so muss das Gemisch dieser verschiedenartigen Moleküle alle Eigenschaften der gewöhnlichen Legierungen besitzen.

Eine solche Legierung könnte das flüssige Quecksilber wohl sein, bestehend aus den einatomigen Molekülen des Quecksilberdampfes und den mehratomigen des festen Quecksilbers.

Aus dieser Hypothese lassen sich eine Reihe von Konsequenzen ziehen, die man dann hinterher mit den Beobachtungen vergleichen kann.

---

[5]) C. Liebenow, Der elektrische Widerstand der Metalle. Halle a. S. W. Knapp. S. 23.

Kennten wir z. B. den spezifischen Widerstand des reinen einatomigen Metalles, so liesse sich der Temperaturkoeffizient des flüssigen Quecksilbers unter dieser Voraussetzung wenigstens annähernd aus den Widerständen berechnen. Da aber die Gase überhaupt nicht leiten, unter gewöhnlichen Umständen vielmehr ausgezeichnete Isolatoren sind, so ist uns der spezifische Widerstand des einatomigen Quecksilbers bei hinreichender Dichte unbekannt. Machen wir aber die Annahme, dass sich dieser Widerstand nicht allzu sehr von demjenigen des mehratomigen Quecksilbers unterscheide, so lässt sich immerhin eine angenäherte Rechnung versuchen. Es müssten sich nämlich in diesem Falle die Temperaturkoeffizienten des flüssigen und festen Quecksilbers nahezu umgekehrt verhalten wie ihre Widerstände bei 0° C. Nun sind die Temperaturkoeffizienten, wie bemerkt, 0,001 und 0,004, das Verhältnis also 1 : 4.

Cailletet und Bouty sowie C. L. Weber, welche diese Temperaturkoeffizienten bestimmten, finden für die Widerstände selbst beim Schmelzpunkt des Quecksilbers das genau umgekehrte Verhältnis, nämlich 4 : 1. Für 0° C. erhält man hiernach etwa 3,6 : 1, also nur eine Abweichung von 10%. Es könnte dies ja Zufall sein, doch ermutigt uns die Übereinstimmung zu weiterer Betrachtung. —

Blicken wir noch einmal die Kurve der Goldsilberlegierungen an, so dürfen wir annehmen, dass wir einen ähnlichen Kurvenzug erhalten würden, wenn wir die ein- und mehratomigen Quecksilbermoleküle in allen Verhältnissen miteinander mischen könnten. Da nun reines Quecksilber von 0° C. stets genau denselben spezifischen Widerstand besitzt, so muss hiernach das Mischungsverhältnis bei dieser Temperatur ein ganz bestimmtes sein. Es entspricht also der Widerstand des Quecksilbers bei 0° C. einem ganz bestimmten Punkte der Kurve. Könnten wir jetzt das Mischungsverhältnis ein wenig ändern, so würde der Effekt ein verschiedener sein, je nachdem der Punkt auf dem aufsteigenden oder absteigenden Ast der Kurve oder gerade im Maximum liegt. Entspricht in der Zeichnung das Gold dem einatomigen Quecksilber, so wird im ersten Falle eine kleine Vermehrung desselben den Widerstand ebenfalls vermehren, eine Verminderung derselben den Widerstand vermindern. Liegt umgekehrt der Punkt auf dem absteigenden Ast, so muss im Gegenteil eine Vermehrung der einatomigen Moleküle den Widerstand vermindern, eine Verminderung ihn vermehren. Liegt endlich der Punkt im Maximum, so wird eine kleine Änderung des Mischungsverhältnisses den Widerstand nicht ändern, eine grössere ihn in jedem Falle vermindern. Der vierte Fall, in welchem jedesmal eine Vermehrung des Widerstandes eintreten könnte, ist nach der Theorie ausgeschlossen.

Nun lassen sich selbstverständlich die einatomigen Moleküle nicht in der gewöhnlichen Weise dadurch vermehren, dass man sie einfach hinzufügt, indem man etwa Quecksilberdampf in flüssiges Quecksilber einleitet; oder dadurch vermindern, dass man festes Quecksilber zusetzt, da sich der Zusatz sofort in gleicher Weise wie das vorhandene Quecksilber umsetzen würde. Gäbe es jedoch ein anderes Metall mit ähnlichen Eigenschaften wie diejenigen des einatomigen Quecksilbers, so weit dieselben hier in Betracht kommen, so würden wir durch einfaches Hinzufügen jenes ähnlichen Metalles zum Quecksilber ähnliche Erfolge erzielen. Ist z. B. das Gold im gasförmigen Zustande einatomig, im festen mehratomig, und ähneln die einatomigen Goldmoleküle in thermoelektrischer Beziehung einigermassen den einatomigen Quecksilbermolekülen, ferner die mehratomigen Moleküle des Goldes einigermassen den mehratomigen des Quecksilbers, so müsste das Hinzufügen von gasförmigem oder von flüssigem Gold im allgemeinen im entgegengesetzten Sinne auf den Widerstand des Quecksilbers einwirken.

Dies Experiment ist sehr leicht ausgeführt. Man braucht nur zu einer grösseren Menge Quecksilber eine Spur von Gold hinzuzusetzen, so verteilt sich das Gold über den ganzen vom Quecksilber eingenommenen Raum und verhält sich genau wie gasförmiges Gold. Setzen wir dagegen eine grössere Menge hinzu, so gleicht es in der Lösung dem flüssigen Golde. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass wir bei Zusatz von geringen und grösseren Mengen von Gold zum Quecksilber entgegengesetzte Wirkungen erzielen.

Werner Siemens entdeckte bei Gelegenheit der Bestimmung der Siemens-Einheit zuerst die Thatsache, dass geringe metallische Zusätze zum Quecksilber dessen Leitfähigkeit vermehren. Diese Thatsache widersprach so sehr den Erfahrungen an festen Metallen, dass Matthiessen, der grösste Kenner der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen, sie einfach bestritt. Erst auf den energischen Protest von Siemens untersuchte er ein-



gehend diese Verhältnisse und fand in der That, dass sämtliche von ihm herangezogenen Metalle in sehr geringen Mengen (unter 1 %) die Leitfähigkeit des Quecksilbers vermehrten. Wurden sie dagegen in grösseren Mengen zugesetzt, so verminderten sie dieselbe. Selbst Wismut, welches an sich die Elektricität schlechter leitet als Quecksilber, verringert dessen Widerstand, wenn man es in kleinen Mengen hinzufügt. Die Vermutung von Siemens, dass man es hier mit der mittleren Leitfähigkeit der flüssigen Metalle zu thun habe, hat sich nicht bestätigt. Das Quecksilber blieb eine Ausnahme von allen übrigen bis dahin untersuchten Metallen, da es im völligen Gegensatz zu diesen durch Zusatz von Spuren anderer Metalle stets eine Verminderung, anstatt einer Vermehrung des Widerstandes erleidet.

Diese Wirkung auf das Quecksilber wird, wie gesagt, durch alle bis jetzt untersuchten Metalle hervorgerufen. Man darf daraus schliessen, dass das Quecksilber auf sich selbst ebenfalls diese Wirkung hätte, wenn man die hinzugefügten Moleküle in ihrem Zustand im Quecksilber erhalten könnte, d. h. die Vermehrung der einatomigen Moleküle müsste den Widerstand verringern, diejenige der mehratomigen ihn vermehren.

Unser Punkt befindet somit auf dem absteigenden Ast der Kurve, mit anderen Worten: die einatomigen Moleküle sind im Überschuss vorhanden.

Übrigens kann man auf anderem Wege direkt eine wenn auch vielleicht nur kleine Änderung des Mischungsverhältnisses erzielen, nämlich durch Veränderung des Druckes. Das Quecksilber zieht sich beim Erstarren bedeutend zusammen, woraus man schliessen darf, dass eine Vermehrung des Druckes jederzeit eine Vermehrung der mehratomigen Moleküle nach sich zieht. Ebenso liegen die Bedingungen für das flüssige Quecksilber von 0° C. und für den Quecksilberdampf von 0° C. nur in dem verschiedenen Druck. Unter dem Druck von einer Atmosphäre haben wir nur einatomige Moleküle vor uns, bei dem sehr hohen Molekulardruck des flüssigen Quecksilbers sind mindestens einige Procente mehratomiger Moleküle vorhanden.

Das bequemste Mittel, den Druck im Innern des flüssigen Quecksilbers zu verändern, ist offenbar die Erwärmung desselben. Das Quecksilber dehnt sich dann aus, die Moleküle rücken mehr auseinander und der durch die Attraktion derselben hervorgerufene Oberflächendruck wird vermindert.

Diese Druckverminderung muss dann mit einer Vermehrung der einatomigen Moleküle verbunden sein, was wiederum eine Verminderung des elektrischen Widerstandes bedingt. Der Temperaturkoeffizient nimmt hierdurch eine von der Regel abweichende Form an, da zu dem wahren Koeffizienten noch weitere durch die gleichzeitige Änderung des Mischungsverhältnisses hervorgerufene Korrektionsgrössen hinzukommen.

Es ist nun leicht zu zeigen, dass, so lange diese Korrektionsgrössen klein bleiben, der Temperaturkoeffizient für den absteigenden Ast mit steigender Temperatur zunehmen muss, was von einer Reihe von Beobachtern bestätigt wird.[6])

Endlich kann man durch direkte Vermehrung des äusseren Druckes die Menge der mehratomigen Moleküle vermehren, worüber allerdings, so viel mir bekannt, noch kein Beobachtungsmaterial vorliegt.

Würde das Quecksilber nicht, wie es wahrscheinlich ist, früher erstarren, so müsste mit zunehmendem Druck der Widerstand zunächst wachsen, bei sehr hohem Druck ein Maximum erreichen, um bei noch höheren Drucken wieder abzunehmen. Vielleicht hat einer der Herren Gelegenheit, die Änderungen des Widerstandes des Quecksilbers unter hohem äusseren Druck mit der Theorie zu vergleichen.

Ich kann nicht schliessen, ohne der Beobachtungen Grunmach's an festem Quecksilber zu gedenken, welche in einem bemerkenswerten Gegensatz zu denjenigen von C. L. Weber und von Cailletet und Bouty stehen.

Grunmach[7]) untersuchte den Widerstand des Quecksilbers zwischen + 20 und — 90° und sorgte dafür, dass sich die Temperatur nur ausserordentlich langsam änderte. Unter diesen Umständen erhielt er lange nicht die kleinen Werte für den Widerstand des festen Quecksilbers, welchen jene beobachteten; statt einer Reduktion des Widerstandes auf ein Viertel beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, fand Grunmach nur eine $1\frac{1}{2}$fache Widerstandsverminderung. Von C. L.

---

[6]) Vergl. Matthiessen, Poggend. Annal. 115, S. 383. Rink, Beiblätter II, S. 273. R. Lenz und Restzoff, Beiblätter VIII, S. 593.

[7]) L. Grunmach, Untersuchungen über die Änderungen des galvanischen Leitungswiderstandes verschiedener Körper bei Änderung ihres Aggregatzustandes. Wiedem. Ann. 35, S. 764; 37, S. 508.

Weber angegriffen,[8]) wiederholte er seine Versuche mit weiteren Röhren auf das sorgfältigste und fand dieses Mal jenes Verhältnis wie $2^1/_2 : 1$, also wieder eine andere Zahl. Der Temperaturkoeffizient blieb stets klein.

Hieraus geht hervor, dass es gelingt, einatomige Moleküle als solche selbst in den festen Zustand mit überzuführen. In dem vorliegenden Falle liegt unser Punkt für das feste Quecksilber offenbar auf dem ansteigenden Ast unserer Kurve, d. h. die mehratomigen Moleküle sind im Überschuss vorhanden. Es folgt dies aus dem Sinken des Widerstands, was andernfalls nur durch eine hier ausgeschlossene Vermehrung der einatomigen Moleküle hätte bewirkt werden können. Einen direkten Beweis liefert ferner der Temperaturkoeffizient, der hier mit sinkender Temperatur zunimmt.[9])

[8]) C. L. **Weber**, Wied. Ann. Bd. 36, S. 587.

[9]) Nach C. L. Weber, Wied. Ann. Band 36, S. 590. Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten nach Grunmach's eigener Formel $\alpha = \frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}$ ist hier offenbar unstatthaft, da jedem Mischungsverhältnis, welches bei einer bestimmten Temperatur besteht, ein besonderer Widerstand für 0^0 zukommt. Mit einiger Annäherung kann man dagegen die Formel $\alpha = \frac{1 + \alpha t}{W_t} \frac{dW}{dt}$ verwenden, welche mit Weber's Formel $\alpha = \frac{W - w}{wT - Wt}$ für kleine Temperaturdifferenzen übereinstimmt. Die so erhaltenen Werte von α sind allerdings nur Näherungswerte und bedürfen für genaue Rechnung noch weiterer Korrektionen.

Wir fanden also in Übereinstimmung mit der Theorie zuerst das Verhältnis des Widerstandes des flüssigen und festen Quecksilbers zu ihren Temperaturkoeffizienten, dann das abweichende Verhalten des Quecksilbers beim Zusatz fremder Metalle, drittens die Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit sinkender Temperatur, endlich viertens die Möglichkeit der Herstellung festen Quecksilbers von grösserem Widerstand und kleinerem Temperaturkoeffizienten als normal.

Ich halte mich daher für berechtigt, den Satz auszusprechen:

Das flüssige Quecksilber ist eine Legierung aus ein- und mehratomigen Quecksilbermolekülen, in welcher die einatomigen im Überschuss vorhanden sind.

Während wir es daher in der Kupferzink-Verbindung mit einem Metalle zu thun haben, welches chemisch aus zwei verschiedenen Grundstoffen besteht, physikalisch aber alle Eigenschaften eines einfachen Metalles besitzt, lernen wir in dem flüssigen Quecksilbers umgekehrt ein solches Metall kennen, in welchem die chemische Analyse nur einen einzigen Grundstoff nachweist, während sein physikalisches Verhalten es den Legierungen anreiht.

Zweiter Tag.

Beginn der Sitzung am 15. April 1898, morgens $9^1/_4$ Uhr.

Vorsitzender: Meine Herren! Wir haben heute eine doppelte Aufgabe vor uns, zunächst die Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten, sodann ein ziemlich reiches Programm.

Zunächst möchte ich das Telegramm verlesen, was unser 2. Vorsitzender Herr Dr. Böttinger an die Gesellschaft gerichtet hat:

Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig.

„Mit herzlichstem und innigstem Dank für ihre so freundliche, wohlthuende Erinnerung gedenke ich Ihrer und Ihrer die Wissenschaft so fördernden Arbeit mit aufrichtiger Teilnahme und mit innigstem Leidwesen meiner eigenen Verhinderung und Abwesenheit. Möge unsere Gesellschaft allezeit ein bleibendes Memento deutscher Wissenschaft und deutschen Strebens nach dem Wahren und Edlen sein. Ihnen allen, hochverehrte Herren, die herzlichen Wünsche für dortiges fruchtbares Schaffen und frohes freudiges Zusammensein Ihres getreuen

Dr. Henri Böttinger."

Dann haben wir noch kleinere geschäftliche Angelegenheiten zu erledigen. Ich bitte die Herren, welche die Revision der Rechnungen übernommen haben, um ihren Bericht.

Herr Dr. Feddersen: Ich kann nur mitteilen, dass ich mit Herrn Langbein die Rechnungen geprüft und alles in Ordnung gefunden habe. Ich bitte daher, dem Kassierer Decharge zu erteilen.

Vorsitzender: Wenn niemand widerspricht, so nehme ich an, dass Sie damit einverstanden sind. Ich möchte dann unserem Herrn Kassenwart unsern Dank für die überaus umsichtige und pünktliche Geschäftsführung aussprechen. Für das Leben einer solchen Gesellschaft, wie der unsrigen, ist ein erfahrener und gerechter Kassenwart ein wesentliches Moment. (Bravo!)

Dann kommen wir zu den Neuwahlen. Ich wiederhole. dass nach den Statuten drei Mitglieder



auszuscheiden haben, welches also die Herren Nernst, v. Miller und Ihr Vorsitzender sind. Nach den gestern getroffenen Beschlussfassungen der Gesellschaft ist der Vorstand nun nicht mehr an die Neunzahl gebunden; er kann sich vielmehr vergrössern. Ich möchte zunächst Ihre Beschlussfassung darüber herbeiführen, welche Mitglieder an die Stelle der drei ausscheidenden treten sollen, bezw. welche Sie wiederwählen wollen, und erwarte Ihre Anträge.

Herr Prof. Dr. Borchers: Darf ich mich mit dem ersten Vorsitzenden beschäftigen?

Vorsitzender: Ich mache aufmerksam, dass die geschäftliche Behandlung unter den früheren Bedingungen schwieriger gewesen wäre. Da wir Änderungen an der Zahl der Mitglieder des Vorstandes zuzulassen beschlossen haben, sind wir in den Wahlen nicht beschränkt.

Herr Prof. Dr. Borchers: Ich möchte den Antrag stellen, die drei ausscheidenden Mitglieder wiederzuwählen.

Vorsitzender: Ich frage die Gesellschaft, ob sich Widerspruch gegen die Wiederwahl erhebt. Ist das der Fall, so müssen wir durch Stimmzettel abstimmen.

Es ist nicht der Fall. Die drei ausscheidenden Mitglieder sind also wiedergewählt. Von diesen drei Mitgliedern ist Herr Professor Nernst nicht anwesend; Herr Professor v. Miller ist anwesend, und ich frage ihn, ob er die Wahl annimmt.

Herr Prof. Dr. v. Miller: Ich nehme die Wahl mit Dank an.

Vorsitzender: Ich für meine Person nehme die Wahl mit grossem Danke an und freue mich, an den Arbeiten des Vorstandes weiter teilnehmen zu dürfen.

Herr Prof. Dr. Borchers: Herr Prof. Ostwald teilte uns gestern mit, dass er das Amt eines ersten Vorsitzenden nicht wieder übernehmen würde. Ich hoffe aber, dass er diese Drohung schon zurückgenommen hat.

Vorsitzender: Es ist das nicht der Fall. Aber Sie gestatten mir, wir kommen damit am geschwindesten weiter, dass ich Ihnen einen bereits formulierten Vorschlag mache, mit der Bitte um rücksichtsloseste Kritik. Ich bitte Sie, nicht etwaige Gefühle der Anerkennung für meine Arbeiten mitsprechen, sondern das Wohl der Gesellschaft entscheiden zu lassen.

Ich habe Ihnen einen Antrag dahin zu stellen, zum Ehrenvorsitzenden der Gesellschaft den Herrn Geh. Rat Hittorf, dessen Anwesenheit wir mit so tiefem Dank empfunden haben, zu machen. Das soll für ihn ein Amt sein, das ihn veranlasst, der Jahresversammlung künftig stets beizuwohnen, aber ihn nicht weiter zu irgend welchen Anstrengungen verpflichtet, die ihn dazu bringen könnten, das Amt abzulehnen.

Als thätigen ersten Vorsitzenden bin ich in der glücklichen Lage, Ihnen Herrn van't Hoff vorzuschlagen, der willig ist, das Amt zu übernehmen. (Bravo!).

Meine Herren! Es hat sich kein Zeichen der Abneigung gegen diese Anordnung geltend gemacht, darum erkläre ich für die drei nächsten Geschäftsjahre Herrn van't Hoff zum ersten Vorsitzenden der Gesellschaft.

Es wird beantragt, dass die Abstimmung über die Wahl des Herrn Geh. Rat Hittorf zum Ehrenvorsitzenden durch Aufstehen von den Plätzen erfolgt; ich will Sie darum bemühen. (Geschieht.)

An Herrn Geh. Rat Hittorf richte ich nun die Frage, ob er die Wahl annimmt.

Herr Geh. Rat Hittorf: Meine Herren! Ich bin Ihnen sehr dankbar für das grosse Zeichen des Vertrauens. Berücksichtigen Sie aber, dass ich im vorigen Monat in das 75. Lebensjahr eingetreten bin, dass ich mich also den Achtzigern nähere, und dass ich nicht mehr als Dozent thätig bin, so werden Sie erkennen, dass ich solche Lasten nicht mehr auf meine Schultern nehmen darf; denn dadurch würden die Interessen unseres aufblühenden Vereins höchst wahrscheinlich Schaden nehmen. Es würde mir nur in dem Falle möglich sein, die sehr ehrenvolle Stelle anzutreten, wenn mir keine verantwortliche Thätigkeit übertragen wird, wenn Sie die übrigen Mitglieder des Vorstandes als verantwortlich für die Verwaltung hinstellen. Ich darf in keiner Weise bei meinem Alter eine Verantwortlichkeit übernehmen und die Interessen der Gesellschaft dadurch leiden lassen. Das ist, was ich zu bemerken habe.



Vorsitzender: Ich darf wohl die etwas bedingte Mitteilung des verehrten Herrn Geh. Rat als eine Annahme des Amtes auffassen. Gemeint war das Amt so, dass wir unseren verehrten Herrn Ehrenvorsitzenden veranlassen möchten, an den Veranstaltungen der Gesellschaft recht häufig teilzunehmen, dass er dabei so wirkt, dass in Fällen, wo der Entschluss nach rechts oder links schwankt, der Entschluss lieber zu Gunsten der Gesellschaft als zu ihren Ungunsten gefasst wird. Die gewohnten Verwaltungspflichten werden von dem ersten Vorsitzenden übernommen.

Herr Prof. Dr. van't Hoff: Ich danke Ihnen für das Vertrauen der Gesellschaft. Das Gebiet derselben steht mir zwar etwas fern, denn ich bin Chemiker. Wo es aber das Schicksal einer neu aufblühenden Gesellschaft gilt, da will ich nicht zurückstehen. Ich spreche Ihnen nochmals meinen Dank aus.

Vorsitzender: Meine Herren! Ich kann nicht umhin, Ihnen zu erklären, dass ich um die Entwickelung dieser Angelegenheit einige Sorge empfand. Ich bin heute Morgen ohne jede bestimmte Aussicht für die Regelung der Sache hierher gekommen. Dass sich die Angelegenheit so entwickelt hat, gereicht mir zur höchsten Genugthuung, und ich werde mich freuen, wenn der Erfolg der kommenden Jahre den der vergangenen in den Schatten stellt.

Damit ist unsere geschäftliche Tagesordnung erledigt und wir wenden uns zu unserer wissenschaftlichen Arbeit.

Auf eine Anfrage aus der Mitte der Versammlung, ob nicht noch mehrere Mitglieder in den Vorstand zu wählen sind, erfolgt kein Vorschlag.

Herr Prof. Dr. Beckmann: Ich bin durch den Gang der jetzigen Verhandlungen überrascht worden. Wir hatten eine Phalanx gebildet, gegen das Zurücktreten unseres ersten Vorsitzenden Front zu machen. Uns war es schwer ums Herz, denn wir wissen, was wir an ihm gehabt haben. Die Gesellschaft verdankt seiner Werbekraft ihr Blühen und Gedeihen. Sie ist jetzt vier Jahre alt und ein solches Kind anderen Händen anzuvertrauen, ist eine schwere Aufgabe. Es war schwer, einen Vater für das verwöhnte Kind zu finden. Aber was wir nicht konnten, hat Ostwald mit seiner Genialität vollbracht. Wir danken ihm für diesen neuen Coup; wir stehen begeistert zu ihm und wir wollen unsere Gefühle der Anerkennung zum Ausdruck bringen, indem wir rufen: Unser bisheriger Vorsitzender, er lebe hoch! hoch! hoch!

Vorsitzender: Das stand nicht auf der Tagesordnung und Sie verzeihen, wenn ich nicht weiter darauf eingehe. Ich kann nur wiederholen, dass ich der Arbeit in und mit der Gesellschaft eine ausserordentliche Förderung verdanke und dass, wenn wir den Gewinn nach rechts oder links abwägen, für mein Gefühl der Ausschlag der Wage nicht zweifelhaft ist.

Ich danke Herrn Beckmann aufs herzlichste für seine warmen Worte und bin überzeugt, dass der vorwärts und aufwärts strebende Sinn der Gesellschaft künftig nur noch eine grössere Entwickelung nehmen wird.

Ich möchte, bevor wir die Reihe der Vorträge beginnen, Herrn Professor Dr. Lepsius zu einem der gestrigen Vorträge das Wort geben.

Herr Prof. Dr. Lepsius: Herr Dr. Bredig hat gestern auch vorübergehend meiner Versuche gedacht, die nun schon acht Jahre zurückliegen. Ich bin seitdem, da sich meine Thätigkeit geändert hat, nicht wieder darauf zurückgekommen. Ich möchte aber bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass ich damals versucht habe, Kohlenstoffmonosulfid darzustellen. Wenn man elektrisch glühende Kohle auf Schwefelkohlenstoff einwirken lässt, so entstehen gasförmige Körper. Da man aber nicht mit absolut reinen Stoffen arbeiten kann, so entstehen dabei mehrere gasförmige Verbindungen, die nicht ohne weiteres zu erkennen sind. Es ist nun nicht unmöglich, dass unter diesen Gasen der schon lange gesuchte Körper *CS* vorhanden ist, der dem Kohlenoxyd entspricht. Dies ist vielleicht eine Möglichkeit, zu dieser interessanten Verbindung zu gelangen, wenn man, wie gestern gezeigt wurde, die hierbei auftretenden Gase untersucht.

Herr Dr. Bredig: Ich will kurz bemerken, dass mir die Veröffentlichungen bekannt waren. In der Arbeit war aber nicht darauf eingegangen, was bei diesen Vorgängen entstand. Ich hatte mich daher nicht unberechtigt gefühlt, die Sache in Angriff zu nehmen. Bringt man Schwefelkohlenstoff zwischen Kupferelektroden, dann entwickelt sich kein Gas, wohl aber entsteht ein schwarzes Harz, das ich bis jetzt nicht habe weiter verfolgen können. Wie



Schwefelkohlenstoff sich im Kohlelichtbogen verhält, habe ich bisher nicht untersucht, wohl aber im Funken des Induktoriums.

Herr Dr. Haber: *CS* ist angeblich schon von Losanitsch und Jovitschitsch (Ber. d. deutschen chem. Ges. XXX, S. 138) gefunden worden. Der Versuch ist so kurz beschrieben, dass man von dem Körper selbst nicht viel erfährt, wohl aber, dass er bei der stillen elektrischen Entladung in dem Entladungsfelde aus Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserstoff entsteht.

Herr Prof. Dr. Borchers:

MITTEILUNG ÜBER EINEN VERSUCHSOFEN FÜF SÄMTLICHE ELEKTRISCHE ERHITZUNGSARTEN.

Meine Herren! Vorzutragen habe ich heute nichts. Ich wollte Ihnen nur ein Handwerkszeug vorführen, das ich konstruiert habe, für den Fall, dass man sich in die Notwendigkeit versetzt sieht, bald den einen, bald einen anderen Ofen zu gebrauchen, bald Versuche mit Widerstandserhitzung, und bald mit Lichtbogenerhitzung anzustellen. Für jeden Versuch einen besonderen Ofen zu beschaffen, ist vielen zu kostspielig. Deshalb habe ich einen kleinen Ofen konstruiert, der durch Auswechselung einzelner Teile für sämtliche Erhitzungsarten brauchbar ist.

Der Schmelzraum befindet sich innerhalb eines Eisenblechkastens. Dieser trägt eine mitten gelochte Chamotteplatte, durch welche die untere Elektrode eingeführt werden kann. Auf die Bodenplatte setzt man einen aus Kupferblech hergestellten Kühlkasten, so dass an den Wänden desselben ein Teil der Beschickung, mit welcher man das Ofeninnere ausfüttert, im festen Zustande erhalten bleibt. Man schafft so, wie im Bergbau durch das Gefrierverfahren eine feste Wand, welche hier im Ofen die Schmelzprodukte vor der Berührung mit Fremdkörpern, also vor Verunreinigungen schützt.

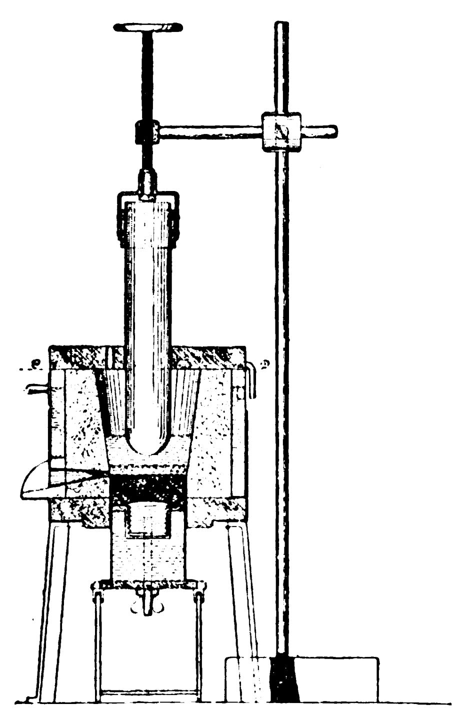


Fig. 243.

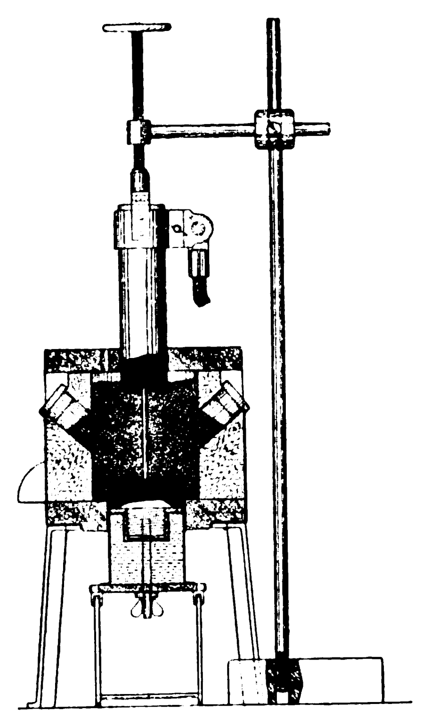


Fig. 244.

Zunächst auf die Widerstandserhitzung eingehend, unterscheiden wir bekanntlich zwischen direkter und indirekter Erhitzung. Für die direkte Erhitzung würde der zu erhitzende Körper den Widerstand bilden und zu dem Zwecke in den Ofen in seiner jetzigen Ausrüstung (Fig. 243) gebracht werden.

Die obere Elektrode wird durch eine Öffnung im Deckel eingeführt. Man heizt zweckmässig mit dem Lichtbogen vor. Hat sich dann eine hinreichend dicke Schicht Schmelze gebildet, so lässt man die obere Elektrode in die nun als Widerstand sich einschaltende Flüssigkeit eintauchen.

Für nichtleitende Substanzen oder solche, welche in der Kälte nichtleitend sind, würde man einen Erhitzungswiderstand in die Beschickung einzusetzen haben, indem man zwischen oberer und unterer Elektrode z. B. einen dünneren Kohlestab, etwa 6 mm im Durchmesser für vorliegende Ofenverhältnisse berechnet, einsetzt (Fig. 244). Dadurch wird die Erhitzung eingeleitet. Später schalten sich dann die Bestandteile der Beschickung mit in den Stromkreis als Erhitzungswiderstände ein. In diesem Falle braucht ein Kühlmantel nicht angewandt zu werden.

Öffnungen vorgesehen, von denen die eine ein zur Einführung der Beschickung dienendes Kohlerohr aufnimmt, während die andere durch eine Glimmerplatte bedeckt wird, damit man die Schmelzung beobachten kann (Fig. 246).

Es bleibt noch übrig, auf die Einrichtung der Elektrodenhalter zurückzukommen, durch welche ein leichtes Auswechseln möglich ist.

Als untere Elektrode benutzt man entweder einen Metall- oder einen Kohleblock, der mit einem Schraubengewinde versehen ist, um in einen kühl-

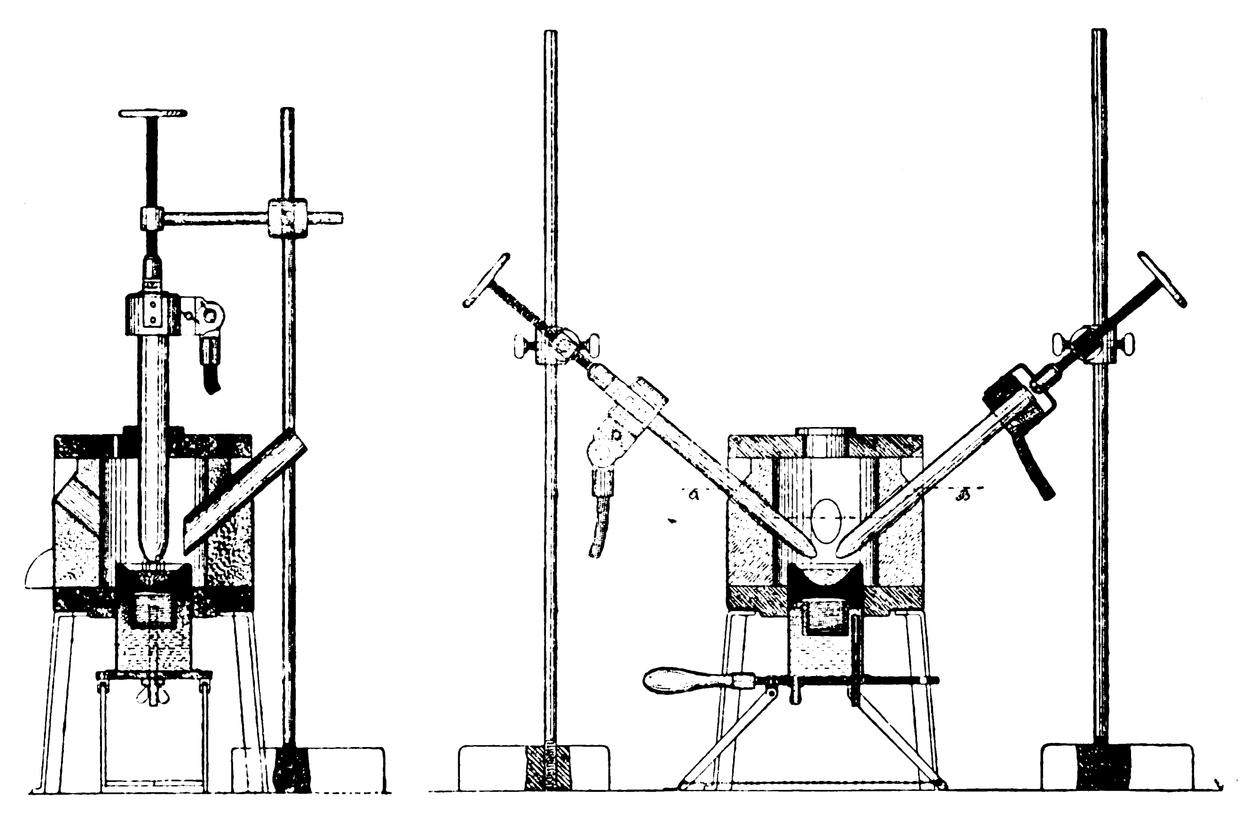


Fig. 245.

Fig. 246.

Auch für Lichtbogen-Erhitzung (Fig. 245) würde, da es sich hier ja meist um das Einschmelzen kleiner Proben handelt, ein Kühlmantel in der Regel nicht erforderlich sein, und habe ich für diesen Fall eine leicht zu ersetzende Auskleidung aus Formsteinen mit zweckentsprechenden Öffnungen vorgesehen. Man würde hier auch eine dünnere Elektrode zu benutzen haben.

Für indirekte Lichtbogen-Erhitzung ist es nötig, die Elektroden von der Seite aus einzuführen und sind dazu in zwei Formsteinen Öffnungen vorgesehen, durch welche die Einführung geschieht. Ausserdem sind an den anderen Seiten des Ofens

baren kupfernen Halter eingesetzt werden zu können. Der Halter steht auf beweglichen Füssen, die sich leicht in jeder Höhe feststellen lassen.

Die Klemme am Halter für die obere Elektrode ist weit genug um unmittelbar die dicksten hier in Betracht kommenden Stäbe aufzunehmen. Ausserdem sind, da man für die Lichtbogenerhitzung kleinere Elektroden nötig hat, Einsätze vorgesehen, welche sich leicht in die weite Klemme einsetzen lassen, um die kleinen Elektroden aufzunehmen.

Die einzelnen Teile lassen sich mit grösster Leichtigkeit auswechseln.



Vorsitzender: Die Elektrotechnik hat so viele Apparate, so dass wir mit Interesse wahrnehmen, wie sich verschiedene Sachen auf eine einfache Normalform zurückführen lassen.

Herr Geh. Rat Hittorf: Ich möchte mir die Frage erlauben, ob der Ofen bereits für den Verkauf angefertigt wird, und von wem er bezogen werden kann?

Herr Prof. Dr. Borchers: Ja, die deutsche Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. hat die Anfertigung dieses Ofens übernommen.

Herr Geh. Rat Hittorf: Wie hoch stellt sich denn der Preis?

Herr Prof. Dr. Borchers: Das kann ich nicht sagen.

Herr Pfleger: Den Preis kann ich noch nicht mitteilen. Wir werden aber in einigen Tagen in der Lage sein, Auskunft zu geben.

Herr Dr. Hammerschmidt: Ich möchte die Frage aufwerfen, ob der Ofen schon zu grösseren Experimenten benutzt ist. Ich glaube, man verbrennt sich dabei die Finger; ausserdem scheinen die Elektrodenhalter nicht fest genug zu stehen. Ich halte Oefen, an denen die Elektrodenhalter am Gehäuse montiert sind, für praktischer.

Herr Prof. Dr. Borchers: Es lag mir durchaus fern, behaupten zu wollen, dass mein Ofen praktischer für eine einzelne Erhitzungsart ist, als ein anderer für diesen Zweck ausschliesslich gebauter Ofen; es lag mir nur daran, einen für sämtliche Erhitzungsarten brauchbaren und dabei einfachen Ofen herzustellen. Ich habe absichtlich die Elektroden unabhängig vom Ofen konstruiert, damit der Ofen für sämtliche Erhitzungsarten verwendet werden kann.

Herr Dr. Goldschmidt: Nach meinen Erfahrungen halte ich es im Gegensatz zu der Ansicht des Herrn Dr. Hammerschmidt für praktisch, wenn wie bei Borchers' Ofen die Kohleführungen nicht direkt mit dem Versuchs-Ofen verbunden sind.

Herr Pfleger: Ich möchte bemerken, dass wir einzelne Teile des Ofens noch stabiler ausführen werden. Im übrigen ist der Ofen aber recht zweckmässig.

Herr Dr. Hammerschmidt: Ist der Ofen schon probiert worden?

Herr Prof. Dr. Borchers: Speziell dieses Exemplar nicht, wohl aber jede einzelne Form desselben in noch primitiverer Ausführung mit bestem Erfolge.

Vorsitzender: Dann dürfen wir wohl zu dem folgenden Vortrage übergehen.

(Schluss folgt.)



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Juni einschliesslich) zu erheben.

Nr. 584. Elektrochemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich.
„ 585. Siemens & Halske, A.-G., Berlin SW., Markgrafenstrasse 94.
„ 586. Siemens, Wilhelm von, Berlin SW., Markgrafenstrasse 94.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 640. Paweck, Dr. Heinrich, Assistent an der K. K. Bergakademie Leoben (Steiermark), Leoben, Kaiser-Franz-Josephs-Strasse 150.
„ 641. Henke, Major a. D., Hannover.
„ 642. Hirsch, Dr. Philipp, Fabrikbesitzer, Berlin-Pankow.
„ 643. Küch, Dr. K., Hanau.
„ 644. Schmidt, Dr. Paul, Leipzig-R., Leipzigerstr. 1.



Adressenänderungen.

Nr. 411. Ihle, jetzt: Darmstadt, Hermannstrasse 49.
„ 580. Engelen, jetzt: Clausthal, Ergstrasse 812.
„ 561. jetzt: Heiberg, Dr. Thorwald, Lysaker bei Christiania.

Der „Verein Deutscher Chemiker" hat unsere Mitglieder zu seiner Hauptversammlung eingeladen (vergl. S. 481, Heft 21). Wir weisen nochmals darauf hin und geben auszugsweise den Festplan.

Mittwoch, 1. Juni, 8 Uhr: Begrüssung im Saalbau.
Donnerstag, 2. Juni, vormittags: Vorträge. Nachmittags: Geschäftliche Sitzung. Abends: Festmahl und Konzert.
Freitag, 3. Juni, vormittags: Vorträge. Nachmittags: Besichtigungen; u. a. die elektrische Schmelzanlage der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt. Abends: Gartenfest gegeben von der Firma E. Merck.
Sonnabend, 4. Juni: Ausflug nach der Bergstrasse.

Während der Versammlungstage, vom 1. Juni 10 Uhr ab, findet eine Ausstellung elektrochemischer Apparate und Produkte in den Räumen der Technischen Hochschule statt.



NOTIZ.

III. Internationaler Kongress für angewandte Chemie Wien 1898.

Im laufenden Jahre, und zwar vom 28. Juli bis 2. August wird in Wien der III. internationale Kongress für angewandte Chemie abgehalten; als Aufgaben desselben werden vom Kongressreglement bezeichnet:

a) Beratungen über aktuelle Fragen auf allen Gebieten der angewandten Chemie, und zwar in erster Richtung solcher, deren Lösung im öffentlichen Interesse gelegen ist.
b) Anbahnung international gültiger, einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Analyse solcher Produkte, welche auf Basis ihrer chemischen Zusammensetzung bewertet und in Verkehr gebracht werden.
c) Anbahnung international gültiger, einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Kontrolle der verschiedenen industriellen chemischen Betriebe.
d) Besprechung von Fragen des Unterrichtes auf dem Gebiete der angewandten Chemie, sowie Beratungen über allgemeine Angelegenheiten der Chemiker und
e) Anbahnung eines freundschaftlichen Verkehres der in- und ausländischen Vertreter der verschiedenen Gebiete der angewandten Chemie.

Die Spezial-Beratungen des Kongresses finden in 12 Sektionen statt und zwar:

I. Sektion. Allgemeine analytische Chemie und Instrumentenkunde. (Allgemeine analytische Methoden, analytische Untersuchungsapparate, maassanalytische Instrumente, Aräometer etc.)

II. Sektion. Nahrungsmittelchemie, medizinische und pharmazeutische Chemie. (Chemische und physikalische Nahrungsmitteluntersuchung, Besprechung von chemischen Fragen solcher Nahrungsmittelgewerbe, welche nicht in das Gebiet einer anderen Sektion fallen; ferner Fragen der medizinischen und pharmazeutischen Chemie.)

III. Sektion. Agrikulturchemie. (Agrikulturchemie, landw. Versuchswesen, milchwirtschaftliche Untersuchungen.)

IV. Sektion. Zucker-Industrie, Stärke- und Traubenzuckerfabrikation.

V. Sektion Gährungs-Industrie. 1. Subsektion: Bierbrauerei und Malzfabrikation. 2. Subsektion: Spiritus- und Presshefe-Industrie.

VI. Sektion. Chemie des Weines.

VII. Sektion. Chemische Industrie der anorganischen Stoffe. (Schwefelsäure, Soda- und Chlorkalkfabrikation, Industrie der Alkalien, Kunstdüngererzeugung, Kalk- und Cement-Industrie, Industrie der Leuchtstoffe, Glas-, Porzellan- und Thonwarenfabrikation.)

VIII. Sektion. Metallurgie, Hüttenkunde und Industrie der Explosivstoffe.

IX. Sektion. Chemische Industrie der organischen Stoffe. (Industrie der Teerfarbstoffe, Färberei und Zeugdruck, Fabrikation pharmazeutischer Präparate, Chemie der Fette, Öle und Schmiermaterialien, Papier- und Holzstoff-Industrie, Gerberei und Leimfabrikation.)

X. Sektion. Chemie der graphischen Gewerbe. (Photochemie, photographisches und chemisches Druckverfahren, Farbendruck etc.)

XI. Sektion. Unterrichtsfragen und allgemeine Angelegenheiten der Chemiker.

XII. Sektion. Elektrochemie.

Ferner sind mehrere grössere und kleinere Exkursionen zur Besichtigung wissenschaftlicher Institute und industrieller Anlagen; ferner der Besuch des Baues der neuen Wiener grossartig angelegten städtischen Gaswerke, der Wiener Hochquellenleitung und der im heurigen Jahre anlässlich des 50jährigen Regierungsjubiläums des Kaisers Franz Josef in Wien stattfindenden grossen Jubiläumsausstellung, sowie mehrerer Festlichkeiten in Aussicht genommen.

Der Teilnehmerbetrag beträgt 10.— fl. ö. W. und gelten als Kongresssprachen: Deutsch, Französisch und Englisch.

Zur Organisation und Vorbereitung hat sich in Wien ein Komitee aus Vertretern der hohen Regierung und hervorragenden Fachmännern gebildet und fungiert an der Spitze desselben Hofrat Prof. Dr. A. Bauer als Ehrenpräsident; Regierungsrat Prof. Dr. H. v. Perger als Präsident, und als Vice-Präsidenten: Regierungsrat Prof. Dr. Josef Maria Eder, Hofrat Prof. Dr. Ernst Ludwig, Ministerialrat Prof. Dr. Emerich Meissl und Hofrat Prof. Franz Schwackhöfer, Das General-Sekretariat führt Direktor F. Strohmer und das Schriftführeramt versehen Dr. H. Heger und Adjunkt A. Stift.

Ebenso haben sich in den einzelnen Ländern Österreichs, sowie in den meisten Staaten Europas und Amerikas Lokal-Komitees zur Vorbereitung des Kongresses, der nach dem gegenwärtigen Stand der Vorarbeiten und jener der Anmeldungen sich zu einem grossen, der Förderung aller auf Chemie beruhenden Industrieen und Gewerbe dienenden Unternehmen gestalten dürfte, gebildet.

Auskünfte und detaillierte Kongressprogramme sind vom General-Sekretariat des III. internationalen Kongresses f. angewandte Chemie, Wien IV/2, Schönburgstrasse 6, erhältlich.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 23. 5. Juni 1898. IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Bericht über die V. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft am 14. und 15. April 1898 in Leipzig.

Zweiter Tag.

(Schluss.)

Herr Prof. Dr. Heim-Hannover:

EINE EINFACHE METHODE ZUR BESTIMMUNG DER POLARISATION.

(Vorläufige Mitteilung.)

I.

Die Spannungsdifferenz p_1 an den Polen einer elektrolytischen Zelle mit unlöslicher Anode (Fig. 247) beim Durchgange eines konstanten Stromes i setzt sich zusammen aus dem Betrage e der Polarisation für die vorhandene Stromdichte und dem Spannungsgefälle infolge des Widerstandes w des Elektrolyten:

$$p_1 = e + i \cdot w.$$

Schiebt man nun zwischen beiden Elektroden eine dritte aus unlöslichem Materiale ein, so wird diese bekanntlich auf ihrer der äusseren Anode zugewandten Seite zur Kathode, auf der anderen Seite zur Anode. Wenn man die Dimensionen der mittleren Elektrode so einrichtet, dass sie an den Gefässwänden dicht anliegt und die Zelle in zwei vollkommen von einander abgeschlossene Räume teilt (Fig. 248), so muss der Strom seinen Weg ausschliesslich durch die Mittelelektrode nehmen. Bringt man die Stromstärke wieder auf i, so nimmt die

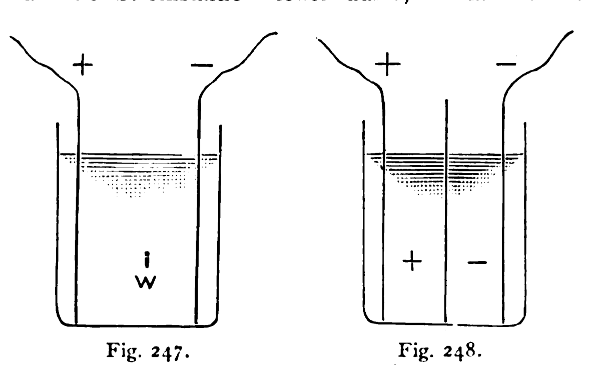


Fig. 247. Fig. 248.

Stromdichte auf deren beiden Seiten denselben Betrag an, wie bei den beiden äusseren Elektroden, unter der Voraussetzung, dass die Flächen der letz-

teren der der mittleren gleich sind. Infolge dessen tritt an der Mittelelektrode ein Potentialsprung gleich dem Betrage e der Polarisation für die betreffende Stromdichte auf, wenn der Widerstand dieser Elektrode in der Richtung, in welcher der Strom sie durchfliesst, vernachlässigt wird. Die Spannungsdifferenz p_2 zwischen den beiden Aussenelektroden ist daher jetzt

$$p_2 = 2e + i \cdot w',$$

wo w' den durch Einbringen der dritten Elektrode veränderten Widerstand der Flüssigkeit bedeutet.

Die beschriebene Anordnung findet sich bei den bekannten Serien-Akkumulatoren, bei welchen in einen länglichen Trog eine Anzahl Bleiplatten dicht eingesetzt sind. Wird durch die beiden Endplatten des mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Apparates der Ladestrom zugeleitet, so ist die Spannungsdifferenz zwischen diesen soviel mal grösser als die einer einzigen Zelle, als die Anzahl Zellen beträgt, in welche der Trog durch die eingesetzten Zwischenelektroden geteilt ist.

Durch passende Wahl des Abstandes der beiden Aussenelektroden bei dem Versuche Fig. 248 und der Dicke der Mittelelektrode lassen sich die Verhältnisse so einrichten, dass die letztere weniger als z. B. 1 $^0/_0$ des genannten Abstandes beträgt. In diesem Falle wird durch Einsetzen der Mittelelektrode der Widerstand der Zelle so wenig verändert, dass die dadurch bewirkte Verminderung des Spannungsabfalles in der Flüssigkeitsschicht nur als Korrektionsgrösse in Betracht kommt.

Nehmen wir daher an, w werde durch Einsetzen der mittleren Elektrode gar nicht geändert, so bleibt der Fehler, den wir damit begehen, bei passender Einrichtung der Versuchsverhältnisse genügend klein. Er kann übrigens, wenn der Abstand der beiden äusseren und die Dicke der Mittelelektrode bekannt sind, ganz eliminiert werden.

Unter der obigen Voraussetzung ist

$$p_2 = 2e + i \cdot w$$

und da

$$p_1 = e + i \cdot w,$$

fällt beim Subtrahieren das Glied $i \cdot w$ heraus und man erhält

$$e = p_2 - p_1.$$

Hiermit ist eine Methode zur Bestimmung der Polarisation gegeben, welche mittels Gleichstromes ausgeführt werden kann und bei welcher lediglich zwei Spannungsmessungen und eine Strommessung vorzunehmen sind.

Die Methode ermöglicht, bei wässerigen Elektrolyten den Wert der Polarisation an beiden Elektroden zusammen bei irgend einem Betrage der Stromdichte in verhältnismässig kurzer Zeit und mit einfachen Mitteln zu bestimmen. Richtet man den Apparat so ein, dass die mittlere Elektrode bequem und schnell eingeschoben und ebenso herausgenommen werden kann, so lassen sich in einer Versuchsreihe von wenigen Stunden für einen und denselben Elektrolyten die Werte der Polarisation bei einer ganzen Anzahl verschiedener Stromdichten ermitteln. Man hat nur Sorge zu tragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit konstant bleibe.

Geht man bei einer derartigen Versuchsreihe nahe an Null herab, so ergiebt sich durch Extrapolieren, bezw. durch graphisches Auftragen der einzelnen Polarisationswerte mit der Stromdichte als Abscisse und Verlängern der Kurve bis zur Abscisse Null, auch der Betrag der Zersetzungsspannung. Beim Arbeiten mit niederen Stromdichten ist es wesentlich, dass die zum Messen der Spannungsdifferenzen zwischen den äusseren Elektroden dienende Vorrichtung keinen, oder doch keinen nennenswerten Strom verzehre, damit während der Spannungsmessung die die Zelle durchfliessende Stromstärke wesentlich dieselbe bleibe. Man misst daher am besten elektrometrisch oder durch Kompensation.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die zur Bestimmuug eines Polarisationswertes erforderlichen Messungen zugleich den Widerstand der Zelle ergeben. Aus den beiden obigen Gleichungen erhält man

$$i \cdot w = 2p_1 - p_2$$

$$w = \frac{2p_1 - p_2}{i}.$$

Die Ermittelung des Wertes von w für jede einzelne Messung bei verschiedener Stromdichte kann als Kontrolle dienen, ob bei einer Versuchsreihe die Mittelelektrode bei jedem neuen Einsetzen wieder vollkommen dicht abgeschlossen hat. Dies wird daran erkannt, dass die gemessenen Spannungs- und Stromwerte jedesmal den gleichen Betrag für den Widerstand der Flüssigkeit ergeben, unter der Voraussetzung natürlich, dass die Temperatur der letzteren konstant gehalten wurde und ihre chemische Zusammensetzung sich (z. B. durch Aufnahme von Säure- oder Abgabe von Metallionen) nicht merklich geändert hat. Schon eine ganz geringe Undichtheit reicht aus, um den berechneten Betrag des



Zellenwiderstandes erheblich zu verändern, wie unten aus den angestellten Versuchen noch gezeigt werden soll.

II.

Bei der praktischen Ausführung der im Vorstehenden erläuterten Methode machte, wie zu erwarten, die vollkommene Dichtung der mittleren Elektrode Schwierigkeit. Man könnte diese allerdings mit einem weichen Kitt einkitten, bei einer oder mehreren Stromdichten die Spannung messen, hierauf die Elektrode herausnehmen und alsdann die zugehörigen Messungen bei zwei Elektroden folgen lassen. Indessen wäre in diesem Falle ein Entleeren des Gefässes vor dem Herausnehmen der Elektrode und nachheriges Wiederfüllen kaum zu umgehen, auch würde ein wiederholtes Einkitten viel Zeit erfordern.

Mein Bestreben war jedoch darauf gerichtet, den Apparat so zu gestalten, dass das Einsetzen und Herausnehmen der dritten Elektrode in kürzester Zeit beliebig oft und ohne Entleeren der Zelle bequem geschehen könnte. Nur unter diesen Umständen lässt es sich ermöglichen, die zusammengehörigen Messungen bei zwei und drei Elektroden rasch nach einander vorzunehmen und dadurch Temperaturänderungen der Lösung von der einen Beobachtung bis zur anderen thunlichst zu verhüten. Auch konnte es nur so gelingen, eine Versuchsreihe, die sich auf eine grössere Anzahl verschiedener Stromdichten erstreckte, in einem halben Tage zu vollenden, was aus praktischen Gründen wünschenswert erschien.

Es wurde zunächst ein Hartgummigefäss aus 5 mm starken, sorgfältig eben geschliffenen Platten zusammengeschraubt, dessen Fugen beim Zusammensetzen noch durch einen Kautschukkitt gedichtet wurden. Der Innenraum war 110 mm hoch, 66 mm lang und 50 mm breit. In zwei einander gegenüberliegende Seitenflächen waren Nuten eingefräst, in welche die beiden Aussenelektroden eingeschoben wurden. Sie wurden darin in einem Abstande von 60 mm festgehalten. In der Mitte zwischen den Aussenelektroden waren die Seitenwände und der Boden mit weichem Kautschuk $^1/_2$ mm dick belegt. Unter dieser Belegung befand sich, in 30 mm Abstand von beiden äusseren Nuten, eine nur 0,5 mm tiefe flache Nut im Hartgummi.

An dieser Stelle konnte die mittlere Elektrode eingeschoben werden. Sie war 50 mm breit und drückte daher die weiche Kautschukbelegung an den Seitenwänden und am Boden des Gefässes in die darunter befindliche Nut ein. Auf diese Weise wurde eine gute Dichtung bewirkt. Zur Vorsicht war in die beiden Ecken am Boden noch etwas Kautschuklösung eingestrichen und die Kanten der Elektrode sorgfältig ebengeschliffen und von Grat befreit. Wenn man die Elektrode einschob und fest auf den Boden hinabdrückte, drang von einer Wasserfüllung der einen so gebildeten Kammer kein Tropfen in die andere, leere Kammer hinüber.

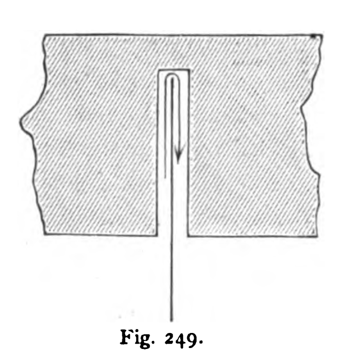
Die mittlere Elektrode bestand, ebenso wie die äussere Anode, aus Platin. Sie war 0,10 mm stark. Ihre Dicke betrug also $^1/_{600}$ von dem Abstande der beiden Elektroden. Es wurde somit beim Einschieben derselben die Länge der Flüssigkeitsschicht zwischen den Aussenelektroden um $^1/_{600}$ verkleinert, ihr Querschnitt um ebensoviel vergrössert. Infolge dessen verminderte sich der Widerstand der Flüssigkeit um $^1/_{300}$, da man den spezifischen Widerstand des Platins gegen den der Flüssigkeit als unendlich klein annehmen kann. Dieser Betrag ist klein genug, um ihn ohne Weiteres vernachlässigen zu können, um so mehr als bei den meisten Bestimmungen der Betrag von $i \cdot w$ beträchtlich unter dem Werte e der Polarisation bleiben dürfte. Dabei ist noch nicht einmal berücksichtigt, dass beim Eindrücken der Elektrode in die Weichgummidichtung, infolge Eindrückens der letzteren in die dahinter befindliche Nut, der Querschnitt der Flüssigkeit wieder ein wenig verkleinert wird.

Mit dem oben beschriebenen Apparate sind nur drei Versuchsreihen ausgeführt worden. Schon bei der dritten liess sich aus verschiedenen Anzeichen erkennen, dass die mittlere Elektrode nicht mehr dicht abschloss, sodass die Reihe verworfen werden musste. Die Kautschukdichtung hatte sich durch das häufige Einschieben und Herausziehen der Elektrode dauernd deformiert, war auch hart geworden. Bei der Probe mit einseitiger Wasserfüllung war ein dichter Abschluss nicht mehr zu erreichen.

Deswegen wurde diese oder eine ihr ähnliche Art der vollkommenen Abdichtung der mittleren Elektrode vorläufig ganz aufgegeben und die Zelle folgendermassen eingerichtet.

Die beiden Seitenwände, zwischen welche die Elektroden eingeschoben werden sollten, sowie der Boden, wurden aus Hartgummiplatten von 10 mm Stärke gebildet. Die Lichtmaasse des Kastens waren die gleichen wie beim ersten. Die Aussenelektro-

den wurden wieder in einem Abstande von 60 mm in Nuten von 2 mm Tiefe und 0,5 mm Breite eingeschoben. Für die mittlere Elektrode war mitten zwischen den äusseren eine 8 mm tiefe Nut in die Seitenwände und den Boden des Gefässes eingefräst, deren Breite nur 0,20 — 0,25 mm betrug. Schob man in diese enge Spalte ein genügend breites und 0,10 mm dickes Platinblech ein, so bewirkte dieses natürlich keinen dichten Abschluss und ein Teil des Stromes konnte parallel mit der Ebene des Bleches durch die schmalen Flüssigkeitsschichten zwischen dem Blech und den Nutenwänden seinen Weg nehmen (Fig. 249). Da die mittlere Dicke dieser Flüssigkeitsschicht indessen weniger als 0,10 mm, bei etwa 265 mm mittlerer Breite, ihr Querschnitt daher wahrscheinlich weniger als 25 qmm, ihre Länge dagegen etwa 15 mm beträgt, so ist der Leitungswiderstand dieses Stromweges beträchtlich. Er kann etwa das 50fache von dem Widerstande der Flüssigkeitsschicht zwischen den beiden Aussenelektroden erreichen.


Fig. 249.

Andererseits findet aber zwischen den beiden Enden des genannten Flüssigkeitsstreifens, bezw. zwischen den beiden Flächen der mittleren Elektrode, ein Potentialsprung gleich dem Betrage der Polarisation statt. Infolgedessen nimmt doch stets ein nicht ganz zu vernachlässigender Stromteil seinen Weg durch diesen Engpass. Der Betrag desselben ergiebt sich, wenn man die Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten der Elektrode durch den Widerstand des in Rede stehenden schmalen Flüssigkeitsstreifens dividiert. Da nun der Wert der Polarisation mit zunehmender Stromdichte nur langsam ansteigt, so ist der Strombetrag, der den Nebenweg einschlägt, auch bei starker Variation der Stromdichte nicht sehr verschieden gross. Daher muss er einen um so höheren Bruchteil der gesamten, die Zelle durchfliessenden Stromstärke ausmachen, je geringer diese Stromstärke ist. Mit anderen Worten: die Stromstärke an der mittleren Elektrode bleibt hinter der an den Aussenelektroden procentisch um so mehr zurück, je geringer die Stromdichte ist, mit welcher man arbeitet. Wenn also durch eine Versuchsreihe die Werte der Polarisation in ihrer Abhängigkeit von der Stromdichte festgestellt werden sollen, so ergiebt sich aus den erwähnten Umständen ein Fehler, der mit abnehmender Stromdichte anwächst. Nach den vorstehenden Ausführungen ist klar, dass bei verschiedenen Elektrolyten und gleichen Stromdichten dieser Fehler um so geringer ausfallen muss, je kleiner der Betrag der Polarisation und je kleiner die Leitfähigkeit der Lösung ist.

Wie schon unter I. erwähnt, lässt sich die Grösse des Stromteiles, der um die mittlere Elektrode herumgeht, mit Hilfe des Wertes des Zellenwiderstandes kontrollieren, der sich aus den beobachteten Spannungen und Stromstärken berechnen lässt. Über eine andere voltametrische Kontrolle folgen nähere Angaben.

Übrigens kann bei dem oben beschriebenen zweiten Apparate der in Rede stehende Fehler in der Polarisationsbestimmung bei Elektrolyten, deren spezifische Leitfähigkeit nicht über etwa 100×10^{-7} beträgt und für Werte der Polarisation von nicht über 2,5 Volt bei Stromdichten bis zu etwa 0,06 Amp. p. qdm herab noch ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Es sei noch bemerkt, dass ich nach den Resultaten der später folgenden Kontrollversuche die beschriebene Einrichtung des Hartgummigefässes nicht für befriedigend ansehe. So lange es nicht gelungen ist, bei dem häufig zu wiederholenden Einsetzen der mittleren Elektrode eine vollkommene Abdichtung zu erreichen, dient das Einschieben in eine enge und tiefe Nut indessen als brauchbarer Ausweg. Um jedoch die Messungen nach niederen Stromdichten ohne merkliche Versuchsfehler möglichst ausdehnen, sowie gut leitende Flüssigkeiten, wie Säuren, alkalische Laugen u. dergl. mit genügender Genauigkeit untersuchen zu können, ist es erforderlich, die Widerstandskapazität der Spalten zwischen Nut und Mittelelektrode noch thunlichst zu erhöhen. Ich lasse zur Zeit ein neues Hartgummigefäss herstellen mit Seitenwänden und Boden von 20 mm Stärke, in welche die 0,2 mm tiefe Mittelnut 18 mm tief eingefräst wird.

III.

Da ich die vorliegende Arbeit erst zu Anfang Februar d. J. begonnen habe und schon vor Ende März aus Gesundheitsrücksichten abzubrechen genötigt war, so habe ich nach Herstellung und Prü-



fung der Apparate erst verhältnismässig wenig Messungen damit ausführen können. Es kam mir auch in erster Linie weniger auf Ansammlung eines grösseren Materiales von Messresultaten, als auf die Ausarbeitung und Erprobung einer bequem zu handhabenden Vorrichtung an. Obwohl diese nun, wie erwähnt, noch Mängel aufweist und jetzt verbessert wird, will ich doch, ausser der Versuchsanordnung und den angestellten Kontrollversuchen, die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mitteilen.

Das Hartgummigefäss stand während der Versuche und auch schon einige Stunden vorher in einem Wasserbade von etwa 5 Liter Inhalt, dessen Temperatur von der des Zimmers nur wenig abwich. Auf diese Art gelang es leicht, während einer 3—4 Stunden dauernden Versuchsreihe die allmählich sich vollziehende Temperaturschwankung der Versuchsflüssigkeit unter 1° zu halten. Bei den angewendeten grössten Stromdichten und Zellenwiderständen blieb der Einfluss der Stromwärme ganz geringfügig. Dass es sich durch bessere Vorsichtsmassregeln unschwer erreichen liesse, die Temperaturänderung noch mehr zu beschränken, bedarf kaum eines Hinweises. Da die beiden zusammengehörigen Messungen (mit 2 und 3 Elektroden) bei derselben Stromdichte fast immer unmittelbar aufeinanderfolgten, so war der Einfluss der grösseren Fehlerquelle, nämlich der Änderung des Zellenwiderstandes infolge der Temperaturänderung, auf ein kleines Mass beschränkt. Der Temperaturkoeffizient der Polarisation aber ist nicht so hoch, dass eine während der Versuchsreihe sich vollziehende Temperaturschwankung von noch nicht 1° die Vergleichbarkeit der dabei erhaltenen Polarisationswerte bei verschiedenen Stromdichten merklich beeinträchtigen könnte.

Um in der Hartgummizelle die Stellung der beiden äusseren Elektroden zu fixieren, war die Zelle an ihrem oberen Rande mit einer Messingarmatur versehen, an deren beiden Schlitzen die Klemmen, welche die Aussenelektroden hielten, durch Stellschrauben befestigt wurden (Fig. 250). Auf diese Art war jede Änderung in der Stellung der Elektroden und damit eine Veränderung des Zellenwiderstandes während eines Versuches verhütet. Das Gefäss wurde stets bis 10 mm vom oberen Rande gefüllt, so dass die wirksame Elektrodenfläche 0,5 qdm betrug und man durch Multiplikation der Stromstärke mit 2 die Stromdichte in Ampère pro Quadratdecimeter erhielt.

Als Stromquelle dienten vier Akkumulatoren. Diese waren während einer Versuchsreihe ständig geschlossen durch einen Nickelindraht von 8 m Länge und 1 mm Durchmesser, welchen man zickzackförmig in 20 Abteilungen auf einem Brette aufgespannt hatte. Am Anfang und Ende jeder Abteilung sass eine Klemme. Die letzte Abteilung war gerade ausgespannt und mit einem Schleifkontakte versehen. Auf diese Art konnte man beliebige Spannungen abnehmen und diese ohne Hilfe eines Vorschaltwiderstandes beliebig verändern.[1])

Für die Strommessung benutzte ich ein Präcisions-Ampèremeter von Siemens & Halske mit veränderlichem Messbereich; die Spannungsdifferenzen

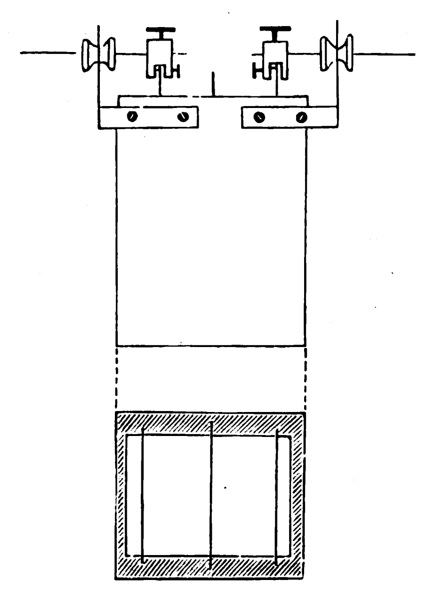


Fig. 250.

wurden mit einem aus Stöpselrheostaten zusammengestellten Kompensationsapparate durch Vergleich mit einem Clark'schen Normalelemente bestimmt.

Bei Beginn einer Versuchsreihe wurde zunächst mit zwei Elektroden eine Messung gemacht, dann die dritte Elektrode eingeschoben, dieselbe Stromdichte hergestellt und wieder die Spannung gemessen. Alsdann ging man zur nächsten Stromdichte über, nahm nach geschehener Spannungsmessung die mittlere Elektrode wieder heraus, stellte die eben gehabte Stromdichte nun auch bei zwei Elektroden her, u. s. f. Es fanden also sowohl bei zwei als bei drei Elektroden jedesmal zwei Messungen mit verschie-

[1]) Derartige „Spannungsskalen" benutzte ich schon seit Jahren, besonders bei Vorlesungsversuchen, was ich mit Rücksicht auf eine Bemerkung der Herren Küster und v. Steinwehr (diese Zeitschr., 1898, S. 455) hier anführe.



dener Stromdichte nach einander statt, so zwar, dass für eine und dieselbe Stromdichte die Messung mit zwei und die zugehörige mit drei Elektroden unmittelbar auf einander folgten.

Wenn man zu einer neuen Stromdichte überging, so musste längere Zeit gewartet werden, bis man die Spannung ablesen konnte, da die Polarisation, wie bekannt, sich allmählich ausbildet und asymptotisch ihren definitiven Wert erreicht. Während dieser Zeit wurde durch Verschieben des Schleifkontaktes an der Spannungsskale die Stromdichte konstant gehalten. Insbesondere nach jedem neuen Einsetzen der mittleren Elektrode verging oft $^1/_2$ Stunde und mehr, bis die Spannung genügend konstant geworden war.

Während der kurzen Zeit, welche bisher auf die vorliegende Arbeit verwendet werden konnte, sind im wesentlichen nur mit zwei Salzlösungen Messungen vorgenommen worden: mit Kupfersulfat und Silbernitrat. Beiden war stets freie Säure zugesetzt in solchem Betrage, dass die Säurebildung und Metallausscheidung infolge der Elektrolyse die Leitfähigkeit nicht mehr merklich verändern konnte.

Von den zehn im Ganzen bis jetzt ausgeführten Versuchsreihen seien von dreien die Resultate mitgeteilt.

1. Lösung von käuflichem Kupfersulfat, ca. 16% wasserfreies Salz, angesäuert. Mittlere Elektrode mit Weichgummi gedichtet:

Stromdichte	0,030	0,060	0,120	0,200	0,30	Amp./qdm
Spannung:						
3 Elektroden	3,240	3,360	3,528	3,721	3,928	Volt
2 Elektroden	1,649	1,732	1,860	2,026	2,211	„
Differenz	1,591	1,628	1,668	1,695	1,717	„

Die Temperatur änderte sich während der Versuchsdauer von 14,70 bis 14,95°.

2. Reine, normale $Cu\,SO_4$-Lösung, mit Zusatz von 1 Volumprozent Schwefelsäure. Gefäss mit tiefer Nut für die mittlere Elektrode.

Stromdichte	0,015	0,030	0,060	0,120	0,200	0,400	A./qdm
Spannung:							
3 Elektroden	3,149	3,234	3,378	3,492	3,634	3,870	Volt
2 Elektroden	1,635	1,683	1,744	1,822	1,906	2,084	„
Differenz	1,514	1,551	1,634	1,670	1,728	1,786	„
Temperatur	15,5°		15,5°		15,6°	15,6°	

3. Reine, normale Lösung von $Ag\,NO_3$ mit Zusatz von 0,5 Volumprozent konz. $Ag\,NO_3$. Die Kathodenflächen waren vorher im Cyansilberbade versilbert, um den Niederschlag gleichmässiger werden zu lassen und die Bildung von Silberbäumchen zu verhüten. Hartgummigefäss mit tiefer Mittelnut.

Stromdichte	0,015	0,030	0,060	0,120	0,200	0,400	A./qdm
Spannung:							
3 Elektroden	1,790	1,819	1,854	1,911	1,977	2,123	Volt
2 Elektroden	0,902	0,922	0,951	1,003	1,051	1,188	„
Differenz	0,888	0,897	0,903	0,908	0,926	0,935	„
Temperatur	15,3°		15,0°	15,1°		15,5°	

Die Polarisationswerte, welche bei gleicher Stromdichte in verschiedenen Versuchsreihen erhalten wurden, wichen von einander ab:

bei $Cu\,SO_4$ im Maximum $2^1/_2$%
„ $Ag\,NO_3$ „ „ $1^1/_2$%

Die Temperaturen der Lösung lagen dabei um 1,0—1,5° bei den verschiedenen Versuchen auseinander.

Auf die Änderung der Polarisation mit variabler Stromdichte, wie sie aus den Versuchsreihen hervorgeht, auf die daraus sich ergebenden Werte der Zersetzungsspannung u. s. w. soll erst eingegangen werden, wenn mehr Material vorliegt und der Apparat weiter vervollkommnet ist.

Kontrollmessungen. Wie schon unter I. erwähnt, ermöglicht der aus den Versuchsdaten berechnete Wert des Widerstandes der Zelle

$$w = \frac{2\,p_1 - p_2}{i}$$

oder bequemer $w = \frac{p_1 - e}{i}$

zu beurteilen, ob die mittlere Elektrode während einer ganzen Versuchsreihe völlig dicht gewesen oder nicht. Im ersteren Falle muss sich — konstante Temperatur vorausgesetzt — aus den jedesmal zusammengehörigen, bei einer und derselben Stromdichte gemachten Ablesungen stets der gleiche Betrag für den Widerstand ergeben.

Man erhält bei der obigen Versuchsreihe 1 ($Cu\,SO_4$) bei welcher die mittlere Elektrode durch weichen Kautschuk noch gut abgedichtet werden konnte:

Stromdichte	0,030	0,060	0,120	0,200	0,300	Amp./qdm
$w =$	3,86	3,47	3,20	3,31	3,29	Ohm.

Dies kann als eine gute Übereinstimmung bezeichnet werden, wenn man berücksichtigt, dass bei niederen Stromdichten e nur noch wenig von p_1 abweicht und z. B. bei der Stromdichte 0,030 ein Fehler in der Bestimmung einer der beiden Spannungen von 1% den Wert der Differenz $p_1 - e$, und damit auch w, um fast 30% verändert.

Bei den Versuchsreihen, bei welchen die mittlere Elektrode in eine tiefe und enge Nut eingeschoben, die Dichtung also weniger vollkommen war, waren

wesentlich grössere Abweichungen zwischen den Werthen von w zu erwarten, welche, nach den früheren Ausführungen, bei niederen Stromdichten am meisten hervortreten mussten.

So ergiebt sich aus der obigen Versuchsreihe 2 ($Cu\,SO_4$):

Stromdichte	0,015	0,030	0,060	0,120	0,200	0,400	A./qdm
$w =$	16,1	8,80	3,67	2,53	1,78	1,49	Ohm.

und ferner aus der Versuchsreihe 3 für $Ag\,NO_3$:

Stromdichte	0,015	0,030	0,060	0,120	0,200	0,400	A./qdm
$w =$	1,97	1,67	1,60	1,58	1,25	1,26	Ohm.

Dass die Abweichungen bei Silbernitrat geringer ausfallen würden, als bei Kupfersulfat, war nach den früheren Ausführungen zu erwarten. Es ist die Folge des wesentlich kleineren Betrages der Polarisation. Daher ist die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Enden der Mittelnut entsprechend geringer und der Stromteil, welcher seinen Weg durch diese nimmt, unter sonst gleichen Umständen kleiner.

Der Betrag des eben genannten Stromteiles liesse sich in jedem Falle aus der Abweichung des aus den Beobachtungszahlen erhaltenen Betrages des Zellenwiderstandes von dem wirklichen (also bei vollkommener Dichtung der mittleren Elektrode sich ergebenden) berechnen. Indessen soll hier, um nicht zu weitläufig zu werden, davon abgesehen und statt dessen die Zahlen angegeben werden, welche auf anderem Wege direkt gefunden worden sind.

Die Kontrolle lässt sich ja offenbar am einfachsten voltametrisch ausführen. Wägt man die äussere Kathode und die mittlere Elektrode vor und nach einem Versuche, bei welchem man die Stromdichte konstant hält, so wird die Gewichtszunahme der mittleren um so mehr hinter der der äusseren Elektrode zurückbleiben, je grösser der Strombetrag war, der seinen Weg durch die Nut genommen hatte.

Bei den auf diese Art angestellten Kontrollmessungen bestand die äussere Kathode, ebenso wie bei allen übrigen Versuchsreihen, aus Platin. Es folgen hier die Ergebnisse einiger dieser Versuche:

a) Mit $Cu\,SO_4$.
Stromdichte 0,250 Amp. für 1 qdm.
Versuchsdauer 45 Minuten.

Die erhaltene Kupfermenge betrug:

Auf der Aussenkathode	109,9	mg
„ „ Mittelelektrode	108,4	„
Differenz	1,5	„

oder 1,36 %.

Stromdichte 0,020 Amp. für 1 qdm.
Versuchsdauer 24 Stunden.

Die erhaltene Kupfermenge betrug:

Auf der Aussenkathode	199,8	mg
„ „ Mittelelektrode	177,3	„
Differenz	22,5	„

oder 11,3 %.

Bei einem anderen Versuche mit gleicher Stromdichte betrug der Unterschied 15,8 %. Da dieser Versuch jedoch nur 8 Stunden währte und die Kupfermenge auf der Aussenkathode dementsprechend kaum 70 mg war, so ist hier der Einfluss des möglichen Unterschiedes in der Aufnahme von Luftsauerstoff, von der Herausnahme aus der Lösung bis zum Wägen, auf das Resultat grösser und damit dieser Versuch weniger zuverlässig als der obige.

b) Mit $Ag\,NO_3$.
Stromdichte 0,020 Amp. für 1 qdm.
Versuchsdauer 19 Stunden 22 Minuten.

Die erhaltene Silbermenge betrug:

Auf der Aussenkathode	784	mg
„ „ Mittelelektrode	704	„
Differenz	80	„

oder 10,2 %.

Ein mit eingeschaltetes Silbervoltameter hatte 785 mg ergeben.

Die angestellten Kontrolversuche zeigen, dass der Teil des Stromes, welcher nicht quer durch die mittlere Elektrode sondern um diese herum seinen Weg nimmt, bei dem hier benutzten Versuchsgefässe und den beiden untersuchten Lösungen schon ziemlich weit herabgedrückt ist. Er beträgt bei der niedersten angewendeten Stromdichte (etwa 0,02 Amp. f. 1 qdm) nicht viel über $^1/_{10}$ der Stromstärke, welche zwischen den äusseren Elektroden übergeht. Bei dem Zehnfachen der eben genannten Stromdichte sinkt er schon auf etwa $^1/_{50}$.

Aus den oben mitgeteilten Versuchsergebnissen geht aber hervor, dass die Polarisation, wenn man die Stromdichte von etwa 0,02 verdoppelt, also um 100 % erhöht, erst um etwa 2—3 % ansteigt. Infolge dessen vermag selbst bei so niederer Stromdichte die noch vorhandene Undichtheit der mittleren Elektrode die Richtigkeit des Resultates bei den untersuchten Flüssigkeiten nur wenig zu beeinflussen. Von etwa 0,06 Amp./qdm ab ist dieser Einfluss bei den vorliegenden Versuchsreihen überhaupt praktisch zu vernachlässigen.



Der Versuchsapparat ist daher schon in seiner vorliegenden Gestalt ganz wohl brauchbar, den Betrag der Polarisation für Stromdichten, wie sie praktisch vorkommen, bei Flüssigkeiten von nicht zu hoher Leitfähigkeit (wie Säuren u. dgl.) mit genügender Zuverlässigkeit zu bestimmen. Doch soll er, wie bereits erwähnt, weiter vervollkommnet werden.

Zum Schlusse sei noch ein Versuch mitgeteilt, welcher drastisch zeigt, wie erheblich die durch das Einschieben der mittleren Elektrode bewirkte Erhöhung der Spannung bei einer merklichen Undichtheit dieser Elektrode sinkt und wie diese Abnahme um so grösser wird, je weiter man mit der Stromdichte herabgeht.

Es wurden mit normaler, angesäuerter Kupfersulfatlösung zwei Versuche mit gleichen Stromdichten unmittelbar nach einander angestellt. Beim einen wurde die mittlere Elektrode so tief als möglich in die Nut am Boden des Gefässes hinabgeschoben. Beim anderen dagegen stak sie zwar in den Nuten in den beiden Seidenwänden wie gewöhnlich, dagegen stand ihre Unterkante 1 mm über dem Gefässboden, was mit Hilfe einer dazwischengesteckten und dann wieder weggenommenen Lehre aus Blech erreicht wurde. Es wurden die folgenden Spannungen beobachtet, denen nichts weiter hinzuzufügen ist.

Stromdichte 0,300 Amp./qdm.

	Mittelelektrode tief in der Nute	Mittelelektr. 1 mm über dem Gefässboden	
3 Elektroden	3,678	3,360	Volt
2 Elektroden	1,946	1,946	„
Differenz	1,732	1,414	„

Stromdichte 0,020 Amp./qdm.

	Mittelelektrode tief in der Nute	Mittelelektr. 1 mm über dem Gefässboden	
3 Elektroden	3,113	1,677	Volt
2 Elektroden	1,573	1,573	„
Differenz	1,540	0,104	„

Vorsitzender: Bevor wir in die Diskussion eintreten, möchte ich Ihnen die Mitteilung machen, dass wir inzwischen die Ehre erfahren haben, Herrn Geh. Rat Waentig vom Kultusministerium in Dresden als Gast und Teilnehmer unserer Verhandlungen unter uns zu sehen. Es wird sich im Laufe unserer Veranstaltungen noch ausgiebige Gelegenheit finden, den Empfindungen des Dankes hierfür Ausdruck zu geben.

Ich möchte nun den Vorschlag machen, da es sich kaum um einen grossen Fortschritt auf technischem oder wissenschaftlichem Wege, sondern um apparative Einzelheiten handelt, wenn nicht dringend das Wort gewünscht wird, zum folgenden Vortrage überzugehen. Dann haben wir noch einen Vortrag von der gestrigen Sitzung rückständig.

Herr Dr. Peters-Leipzig:

ÜBER DIE ROLLE DER KOMPLEXEN SALZE BEI OXYDATIONS- UND REDUKTIONSKETTEN.

Meine Herren! Das, was ich Ihnen im nachfolgenden mitteilen will, sind die Hauptresultate einer Arbeit, die ich vor einiger Zeit im Laboratorium des Herrn Professor Ostwald vollendet habe und die demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen wird.

M. H.! Ihnen Allen ist die Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten bekannt, die von Herrn Professor Ostwald entwickelt und durch die Messungen von Wilder D. Bancroft experimentell bestätigt wurde. Diese Arbeit von Bancroft leidet aber, ebenso wie die von K. F. Ochs, eine Basler Dissertation über ein ähnliches Thema, an einem Übelstande, auf welchen Le Blanc in seinem Lehrbuche der Elektrochemie hingewiesen hat, nämlich dass der Einfluss der sich beim Stromschlusse an den Elektroden bildenden, resp. stets vorhandenen Ionen fast ganz vernachlässigt worden ist.

Dadurch sind auch vielfach die abweichenden Werte zu erklären, welche spätere Forscher beim Messen von Oxydations- und Reduktionspotentialen erhalten haben. Genannte Verfasser haben immer mit „sogenannten" reinen Lösungen von Oxydations- und Reduktionsmitteln gearbeitet; ich dagegen benutzte Lösungen, denen das entstehende, resp. stets vorhandene Produkt in bestimmter Konzentration zugesetzt wurde.

Denn ebenso, wie man bei der Bestimmung der Potentiale der Metalle erst zu übereinstimmenden Resultaten gelangte, als man den dem Lösungsdrucke des Metalls entgegenwirkenden osmotischen Druck der stets vorhandenen, resp. sich bildenden Metallionen durch Zusatz eines Elektrolyten von bestimmter Konzentration des entstehenden Kations definierte, so wird man auch beim Messen von Oxydations- und Reduktionspotentialen

erst zu konstanten Werten gelangen, wenn man ein gleiches Verfahren übt.

Es gilt auch für Oxydations- und Reduktionsketten die van't Hoff'sche Gleichung:

$$\pi = \frac{R\,T}{n\,F} \ln k,$$

worin k die Gleichgewichtskonstante der stromliefernden Reaktion, n die Wertigkeit derselben und F die bekannten 96540 Coulombs sind.

Die Gültigkeit dieser Gleichung möchte ich Ihnen theoretisch und durch experimentelle Daten beweisen und zwar an der Hand der galvanischen Kombination, welche besteht aus der Normalelektrode einerseits, und einer Ferro-Ferrisalzlösung andererseits.

Die chemische Gleichung der zu betrachtenden Reaktion lautet folgendermassen:

Hg (metallisch) $+ Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + Hg\,Cl$ (fest)
d. h. metallisches Quecksilber giebt mit Ferriionen und Chlorionen Ferroionen und festes Quecksilberchlorür.

Wie die Pfeile andeuten sollen, verläuft die Gleichung weder in der einen, noch in der anderen Richtung vollständig. Die Ferriionen haben das Bestreben in Ferroionen überzugehen und umgekehrt, wodurch gleichzeitig Calomel gebildet, resp. zerstört wird.

In bestimmter Zeit tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen ein, und wir können aus diesem Grunde die Gleichung in die Form des Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetzes bringen, wobei wir gleichzeitig das metallische Quecksilber und das feste Quecksilberchlorür als Phasen von konstanter Konzentration, und ebenso die Chlorionen weglassen können, weil sie nach der Voraussetzung in der Normalelektrode konstant sind.

Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{c\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{c\,Fe^{\cdot\cdot}} = k,$$

d. h. die Konzentration der Ferriionen, dividiert durch die Konzentration der Ferroionen ist bei konstanter Temperatur eine Konstante.

Bringe ich also Ferriionen oder Ferroionen mit metallischem Quecksilber und Chlorionen zusammen, so werden sich Ferro-, resp. Ferriionen in bestimmter Menge bilden, und zwar werden wir auf beiden Wegen zu dem gleichen Endzustande kommen, welchen wir den Gleichgewichtszustand der Reaktion nennen. k bedeutet also die Gleichgewicktskonstante der Reaktion.

Die freie Energie, welche wir bei einem isothermen, umkehrbaren chemischen Prozesse gewinnen können, wenn wir ein System von der Einheit der Konzentration in ein anderes von der Einheit der Konzentration verwandeln, ist gleich dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten multipliziert mit $R\,T$, und gleich der maximalen, elektrischen Arbeit $n\,\pi\,F$ (π sei die dabei auftretende elektromotorische Kraft), weil nach dem zweiten Hauptsatze die Änderung der freien Energie vom Wege unabhängig ist, auf welchem wir den Umsatz vollziehen.

So ist $\pi = \frac{R\,T}{n\,F} \ln k$, d. h. die Änderung der freien Energie ist proportional dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten.

Um den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der obigen Gleichung zu erbringen, muss ich die Potentiale von Mischungen von Eisenchlorür und Eisenchlorid in verschiedenem Verhältnis und bestimmtem Eisengehalt gegen die Normalelektrode.

Trägt man die Ergebnisse solcher Messungen in ein Koordinatensystem ein, dessen Ordinate die gemessenen Potentiale, dessen Abscisse den Prozentgehalt an Ferrichlorid der Ferrochloridlösung darstellt, so erhält man das Bild einer ziemlich regelmässigen logarithmischen Kurve.

Dies führte zur Aufstellung der Gleichung:

$$\pi = A + \frac{R\,T}{F} \ln \frac{c\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{c\,Fe^{\cdot\cdot}}.$$

$\frac{R\,T}{F}$ ist die bekannte Konstante, welche bei Zimmertemperatur von 17° C., wenn wir gleichzeitig den natürlichen Logarithmus in den dekadischen verwandeln, den Wert 0,0575 hat.

Die Gleichung lautet also:

$$\pi = A + 0{,}0575 \log \frac{c\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{c\,Fe^{\cdot\cdot}},$$

d. h. die elektromotorische Kraft einer Kette, gebildet aus der Normalelektrode einerseits und einer Ferro-Ferrimischung andererseits, ist gleich einer Konstanten A und einem additiven Gliede, bestehend aus dem Faktor 0,0575 mal dem logarithmischen Verhältnisse der Konzentration der Ferri- und Ferroionen.

Wird das Verhältnis der Ferriionen zu den Ferroionen gleich 1, d. h. sind beide in gleicher Menge vorhanden, so wird das additive Glied = Null, weil ja log 1 gleich Null ist, und π wird gleich A.

Die Konstante A bedeutet ja weiter nichts als diejenige elektromotorische Kraft, welche wir erhalten, wenn wir die Normalelektrode mit einer Ferro-Ferrimischung in der Einheit der Konzentration, oder beiderseits in gleichen Mengen kombinieren. A ist also gleich $\frac{RT}{F} \ln k$.

Der aus den gemessenen Potentialen nach obiger Gleichung ausgerechnete Gleichgewichtswert $\log k = \frac{A}{0{,}0575}$ schwankt um ca. $^1/_2$ % vom Mittelwerte. Nehmen wir als wahrscheinlichsten k-Wert $10^{7{,}45}$ an, so bedeutet dies, dass die Konzentration der Ferroionen $10^{7{,}45}$ mal grösser sein muss, als die der Ferriionen, damit die Eisenmischung mit der Normalelektrode im Gleichgewichte ist, d. h. mit ihr die elektromotorischen Kraft Null giebt.

Machen wir die Konzentration der Ferriionen noch kleiner, so kehrt sich die Stromrichtung der Kette um, d. h. der Strom geht in der Flüssigkeit von der Eisenlösung zur Normalelektrode.

M. H.! Es hängt also das Potential einer Lösung lediglich von dem relativen Verhältnisse der Konzentrationen der beiden das Potential bestimmenden Ionen ab, ebenso wie der Potentialsprung zwischen Metall und Metallsalzlösung nach der Formel von Nernst $\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ durch das logarithmische Verhältnis des elektrolytischen Lösungsdruckes des Metalls zum Drucke der zugehörigen Metallionen geregelt wird.

Beide, P und p, lassen sich bekanntlich variieren, P z. B. durch Verwendung von Amalgamen, und in welch' hohem Maasse p verkleinert werden kann, hat Ostwald an Silberkonzentrationsketten gezeigt, indem er den einen Potentialsprung aus Silber und einem mehr oder minder komplexen (also wenig Silberionen enthaltenden) Silbersalze herstellte.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den Oxydations- und Reduktionspotentialen und man kann ganz allgemein sagen, dass die Lösung eines jeden Reduktionsmittels durch Zusatz von gewissen Salzen elektropositiver (d. h. ein stärkeres Reduktionsmittel) werden wird, wenn sein Oxydationsprodukt mit den Ionen des zugesetzten Salzes eine wenig dissociierte oder gar eine komplexe Verbindung bildet, während die Verbindung des Reduktionsmittels, die natürlich auch mit entsteht, bedeutend weitgehender dissociiert ist — und umgekehrt.

Durch derartige Zusätze wird eben das Verhältnis der beiden das Potential bestimmenden Ionen in dem einen oder anderen Sinne verschoben und dadurch sinkt oder steigt das Potential.

Herr Professor Ostwald machte mich nun darauf aufmerksam, dass die Fluorverbindungen des dreiwertigen Eisens, Chroms und Mangans nach den Untersuchungen von Speranski und Petersen sehr wenig elektrolytisch dissociiert sind, und dass demgemäss beim Zusatz von Fluorionen z. B. zu einer Ferrosalzlösung ein Ansteigen des Reduktionspotentiales zu erwarten sei, weil durch die Fluorionen die Ferriionen sozusagen „weggefangen", d. h. in einen Zustand übergeführt werden, in welchem sie keine Ionen sind und also auch nicht elektromotorisch wirksam sein können. Dieser Voraussetzung entsprechend ergaben sich auch beim Zusatz von konzentrierter Fluornatriumlösung zu Lösungen von Ferrosulfat etc. ganz beträchtliche Potentialänderungen nach der elektropositiven (Reduktions-) Seite, die gegen 0,7 Volt betrugen. Ein gleiches Verhalten zeigte auch eine Zinnchlorürlösung auf Zusatz von Fluorionen und ebenso ergab eine Ferro-Ferrisalzlösung auf Zusatz von Dinatriumorthophosphat und Ammoniumoxalat ein Ansteigen des Reduktionspotentiales.

Da die Messungen der Potentiale von Chromo-Chromisalz- und Mangano-Manganisalzlösungen aus mancherlei Gründen keine genauen Resultate gaben, so untersuchte ich nur den Einfluss der Fluorionen auf eine Ferro-Ferrichloridlösung genauer.

Schon die Leitfähigkeits- und Gefrierpunktserniedrigungsmessungen an Ferrochlorid und Ferrichlorid und Fluornatrium und Gemischen des letzteren mit den beiden ersteren ergaben, dass beim Vermischen von Eisenchlorid- und Fluornatriumlösung ein grosser Bruchteil von Ionen verschwindet, während Eisenchlorür- und Fluornatriummischungen fast völlig der Summe der berechneten Werte entsprachen.

Ebenso ergaben Leitfähigkeitsmessungen von Gemischen von Ferrifluorid, welches allein schon sehr wenig elektrolytisch dissociiert ist, mit Fluornatrium, dass noch eine beträchtliche Verminderung der Leitfähigkeit eingetreten war. Dies war schon qualitativ zu bemerken, indem solche Lösungen mit Ferrocyankalium nur eine ganz schwache Reaktion auf Ferriionen zeigten.

Die elektrometrischen Messungen an Gemischen von Ferro-Ferrichloridlösung und Fluornatrium er-



gaben die zu erwartenden Potentialänderungen; so z. B. zeigte eine Mischung von 10 ccm $^1/_{10}$ molekular Eisenchlorür (mit Salzsäure angesäuert) und 10 ccm $^1/_{10}$ molekular Eisenchlorid zunächst die elektromotorische Kraft 0,43, auf Zusatz von ca. 22 ccm einer $^3/_{10}$ molekularen Fluornatriumlösung dagegen gegen die Normalelektrode die elektromotorische Kraft Null, d. h. durch den Zusatz von Fluornatriumlösung zur Ferro-Ferrisalzlösung ist das Verhältnis $\frac{c\,Fe^{\cdots}}{c\,Fe^{\cdot\cdot}}$, welches ursprünglich gleich 1 war, so verschoben worden, dass die Konzentration der Ferroionen jetzt ungefähr $10^{7,5}$ mal grösser ist, als die der Ferriionen.

Bei weiterem Zusatz von Fluornatrium sank das Potential noch weiter und dabei schied sich ein weisses, fein krystallinisches Salz ab, welches ich auch auf anderem Wege erhalten konnte; es entsprach bei der Analyse der Formel $FeFl_3 \cdot 3\,NaFl + \frac{1}{2}\,H_2O$. Ähnliche Verbindungen hat seiner Zeit schon Berzelius erhalten und als Doppelsalze angesehen. Dass die Verbindung $FeFl_3 \cdot 3\,NaFl + \frac{1}{2}\,H_2O$ nicht als Doppelsalz, sondern als Natriumsalz einer komplexen Ferrifluorwasserstoffsäure aufzufassen und demnach $Na_3\,Fe\,Fl_6$ zu schreiben ist, habe ich durch qualitative Überführungsversuche nach dem klassischen Muster von Hittorf nachgewiesen.

Stets fand ich nach der Elektrolyse eine Zunahme des Eisens an der Anode und eine Abnahme an der Kathode, während ein Parallelversuch mit Ferrisulfat das umgekehrte Resultat gab.

Das Eisen ist also in der Hauptsache nicht als Ion, sondern als Bestandteil eines komplexen Anions vorhanden, und hierdurch finden das Verschwinden der Ferriionen und die Potentialänderungen ihre Erklärung.

Damit ist freilich noch nicht erwiesen, ob gerade die Verbindung $Na_3\,Fe\,Fl_6$ in der Lösung existiert, wenngleich dies sehr wahrscheinlich ist. Darauf gerichtete Bemühungen meinerseits waren leider erfolglos; vielleicht lassen sich die Verhältnisse durch eine Untersuchung mit Hilfe der Phasenregel aufklären. (Beifall.)

Vorsitzender: Ich möchte fragen, ob jemand das Wort wünscht?

Auf eine Frage aus der Versammlung, ob man auch das Verdünnungsgesetz anwenden könnte, antwortet der Herr Vorsitzende, dass dieses in den Formeln vorausgesetzt sei. Eine andere Anfrage, ob man nachweisen könne, dass Eisenchlorid in stark verdünnter Lösung hydrolytisch gespalten ist, wird dahin beantwortet, dass diese Verhältnisse durch eine neuerliche Arbeit von Goodwin klargelegt worden seien.

Da niemand mehr das Wort wünscht, folgt der Vortrag des Herrn Dr. Löb-Bonn:

ÜBER DIE ELEKTROSYNTHESE DER GEMISCHTEN AZOKÖRPER UND AZOFARBSTOFFE.

Die Untersuchung, deren Prinzip auf der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung beruht, wird später ausführlich veröffentlicht werden. —

Der Vortragende ging weiter auf die Abhandlung von Haber ein und betonte, dass die chemische Endaufgabe der bisherigen Untersuchungen, für welche das Kathodenpotential ohne wesentlichen Einfluss erscheine, die geringe Berücksichtigung dieser Grösse erkläre. Weiter ging er auf die Rolle des Elektrodenmaterials bei der Reduktion ein und wies auf die Abhängigkeit der erreichbaren Reduktionsphase von der chemischen Natur des Metalles hin, welche im Zusammenhang mit der Natur des Lösungsmittels den Einfluss des Kathodenpotentials an und für sich weit überwiegen dürfte.

Vorsitzender: Ich möchte selbst zu den einleitenden Worten etwas sagen. Es ist da ein Unterschied aufgestellt zwischen physikalischen und chemischen Aufgaben. Es ist aber ein solcher Unterschied zwischen diesen Aufgaben nicht vorhanden. Es sollte wohl nur ein Unterschied gemacht werden zwischen technischen Verfahren und wissenschaftlich untersuchten Vorgängen. Doch knüpfen sich oft die technischen Fortschritte an entsprechende wissenschaftliche Untersuchungen.

Herr Dr. Haber: Herr Dr. Löb hat meine gestrigen Mitteilungen einer Kritik unterzogen und dabei verschiedenes eingewandt, was nicht zutrifft. Zunächst findet Herr Dr. Löb das Kathodenpotential unwesentlich für die chemische Endaufgabe der



bisherigen Untersuchungen. Wenn damit gesagt ist, dass ohne Berücksichtigung des Kathodenpotentials eine Menge wertvoller Thatsachen über Reduktionsprozesse ermittelt worden sind, so ist das durchaus meine Meinung und von mir niemals bestritten worden. Weiter meint Herr Dr. Löb, Herr Prof. Elbs hätte recht, wenn er sagt, dass Zink als Kathode chemisch aufgelöst und durch den Strom ausgeschieden würde. Es ist nicht möglich, dass Zink gleichzeitig chemisch aufgelöst und elektrolytisch abgeschieden wird.

Dann soll ich einen Vorwurf erhoben haben gegen die bisherigen Untersuchungen der Reduktionsverhältnisse der Nitrokörper. Das habe ich nicht gethan. Ich habe nur gesagt, dass die Vorgänge nicht genügend aufgeklärt worden sind.

Herr Prof. Foerster: Ich habe mich mit der erwähnten Frage nach dem Einfluss des Kathodenmaterials in letzter Zeit mehrfach beschäftigt. Ich bin dabei zu der Ansicht geführt worden, dass es sich bei diesem Einflusse nicht unter allen Umständen darum zu handeln braucht, dass kleine Teilchen des Kathodenmaterials sich lösen und wieder niedergeschlagen werden. Bei der elektrolytischen Reduktion von Kaliumjodatlösungen an glatten Platinkathoden entsteht Kaliumjodid, welches an der Anode wieder in Jodat übergeht. Es sollte also nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen Jodid und Jodat eintreten. Dies ist aber nicht immer der Fall; ich konnte beobachten, dass oft bis zu einem gewissen Zeitpunkt Jodat allmählich zu Jodid wurde, dann aber stfeg die Jodatmenge auf Kosten des Jodids wieder an, ja einmal verschwand sogar das Jodid vollständig wieder, und die Lösung zeigte ihren ursprünglichen Jodatgehalt, während an der Kathode die bei Beginn des Versuchs sehr starke Reduktion nur noch niedere Werte zeigte. Durch Ausglühen der Kathode oder durch vorübergehenden Wechsel der Stromrichtung kann man die Lebhaftigkeit der Reduktion an der Kathode wieder steigern.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Sättigung der Kathode mit Wasserstoff für die Reduktionsgeschwindigkeit unter Umständen nicht ganz ohne Einfluss ist.

Vorsitzender: Ich möchte nur bemerken, dass „gleichzeitig“ in verschiedenem Sinne gebraucht ist. Von der einen Seite ist darunter an gleichem Orte und zu gleicher Zeit, von der anderen an verschiedenen Orten und zu gleicher Zeit verstanden worden.

Herr Dr. Löb: Ich möchte auf die Ausführungen des Herrn Dr. Haber zurückkommen. Es ist möglich, dass ich bei dem schnellen Tempo, in dem sein Vortrag gehalten wurde, einiges nicht ganz richtig aufgefasst habe. Aber soviel steht fest, dass es sich im Vortrage des Herrn Dr. Haber darum handelte, die Fähigkeit des Zinkes weiter als andere Metalle zu reduzieren, auf das Kathodenpotential allein zurückzuführen. In diesem Punkte bin ich nicht seiner Ansicht.

Die Auflösung und Abscheidung eines Metalles kann wohl gleichzeitig stattfinden, aber natürlich nicht an derselben Stelle.

Ferner möchte ich auf die Bemerkung des Herrn Vorsitzenden erwidern, dass ich nicht von technischen Prozessen sprach, sondern von den Reduktionen mit chemischer Endaufgabe, welche die bisherige geringe Berücksichtigung einer für diese Aufgabe nicht massgebend erscheinenden Grösse erkläre.

Vorsitzender: Ich bin sehr erfreut, dass der wichtige Einfluss des Elektrodenmaterials wieder zur Sprache kommt, da hier noch vieles aufzuklären ist. So ist es z. B. vom Material der Kathode abhängig, bis zu welcher Konzentration und zu welchem Reduktionspotential der Wasserstoff dort gelangen kann. Flüssige Metalle gestatten hier meist die grössten Werte. Ausser dem Potential kommt aber noch die katalytische Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit in Frage.

Herr Dr. Coehn: Für die Unterschiede, welche Herr Prof. Foerster im Verhalten von Nickel- und Kobaltkathoden gefunden hat, glaubte ich einen Zusammenhang mit den gestern von mir vorgeführten Erscheinungen aufzeigen zu können. Es scheint aber, dass nicht die Oxydationsfähigkeit, sondern vielmehr die Unterschiede in der Fähigkeit Wasserstoff zu absorbieren, in Betracht kommen.

Herr Prof. Küster: Wie sehr es bei den hier in Rede stehenden Prozessen oft auf Kleinigkeiten ankommt, die man leicht übersieht, zeigen u. a. auch Beobachtungen, die Prof. Ahrens-Breslau machte, als er Piridinbasen in schwefelsaurer Lösung reduzierte. Bei zwei unter scheinbar ganz gleichen Be-



dingungen angestellten Parallelversuchen waren doch die Resultate oft ganz verschieden, ohne dass ermittelt werden konnte, wodurch diese Verschiedenheiten herbeigeführt wurden.

Herr Prof. Foerster: Herrn Dr. Coehn könnte ich aus der Litteratur Beobachtungen anführen, nach denen Kobalt viel mehr Gase absorbiert als Nickel; diese Dinge sind noch sehr der Klärung bedürftig. Der Unterschied in der Einwirkung einer Kobalt- und einer Nickelkathode auf die Reduktion von Chloraten ist übrigens nicht gross. Viel grösser ist der Unterschied zwischen einer Kobalt- und einer Eisenkathode. An dieser kann man Chlorat nicht gut darstellen. Dabei kommt nicht in Betracht, dass die Stromdichten an verschiedenen Stellen verschieden sind. Bemerkenswert ist übrigens, dass auch bei den Metallen der Eisengruppe, z. B. bei Nickel, die mechanische Oberflächenbeschaffenheit von grosser Bedeutung ist für ihr Verhalten als Kathoden bei elektrochemischen Vorgängen.

Herr Dr. Abegg: Mit Bezug auf die Beobachtung, die Herr Prof. Elbs anführt, möchte ich als mögliche Erklärung bemerken, dass an die Platinanode ausser $\overline{SO_4}$ auch Sauerstoff hingeführt wird, den die Elektrode zuerst absorbiert und so die unmittelbare Einwirkung zweier SO_4-Ionen ermöglicht, während nach der Sättigung der Elektrode mit O_2 dieser sich zwischen SO_4-Ionen abscheidend deren gegenseitige Einwirkung unter Bildung von S_2O_8-Ionen verhindert, also die Elektrodenwirkung zur Überschwefelsäurebildung abschwächt.

Herr Dr. Löb: Bei Reduktionsprozessen ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Wasserstoffes an der Kathode in bestimmter Weise abhängig. Die grössere Konzentration wird eine schnellere, die geringere eine langsamere Reduktion bewirken. Für diese Verhältnisse ist die Stromdichte in hervorragender Weise massgebend.

Hat man z. B. eine Säure mit umlagernder Wirkung auf ein Zwischenprodukt der Reduktion, so hängt es von der Geschwindigkeit der Reduktion und derjenigen, mit welcher die umlagernde Wirkung der Säure in Thätigkeit tritt, ab, ob die Umlagerung erfolgt oder die Reduktion bis zur letzten Stufe durchgeführt wird.

Herr Dr. Bredig: Ich möchte darauf hinweisen, dass zur Beurteilung dieser Umlagerungsverhältnisse in erster Reihe die bekannten grundlegenden dynamischen Untersuchungen von H. Goldschmidt-Heidelberg über die Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazoamidokörper und über die chemische Kinetik der Farbstoffkuppelung massgebend sind.

Herr Dr. Haber: Was den experimentellen Fall anlangt, den Herr Dr. Löb angeführt hat, so liegt der selbstverständlich nicht abweichend von den Gedanken, die ich verfolgt habe. Im übrigen möchte ich eine genauere Überlegung der Beziehungen zwischen Kathodenpotential, Stromdichte an der Kathode und Badspannung empfehlen.

Vorsitzender: Ich möchte die Besprechung schliessen und zum folgenden Vortrag übergehen.

Herr H. Specketer-Göttingen:

ÜBER EINE QUANTITATIVE ELEKTROLYTISCHE TRENNUNGSMETHODE DER HALOGENE CHLOR, BROM, JOD.

Die elektrolytischen Trennungsmethoden durch Abstufung der elektromotorischen Kraft sind bis jetzt nur für Metalltrennungen angewandt, z. B. von Kiliani[1]) und besonders von Freudenberg.[2]) Es liegt aber auch der Gedanke nahe, die Halogenwasserstoffsäuren, die sich durch die gewöhnlichen chemischen Methoden schwer voneinander trennen lassen, durch Abstufung der elektromotorischen Kraft zu trennen. Zeigen doch die Zersetzungsspannungen von $HCl = 1{,}31$, $HBr = 0{,}94$, $HJ = 0{,}52$ Volt so grosse Unterschiede, dass es möglich erscheint, sie auch quantitativ durch Abscheidung der freien Halogene zu trennen. Aus einem Gemisch der Säuren muss sich mit einer Spannung, welche unter 0,94 bleibt, das Jod frei von Chlor und Brom abscheiden und mit einer Spannung, die etwas unter 1,31 bleibt, das Brom ohne Chlor. Ich versuchte diese Trennung noch dadurch vollkommener zu machen, dass ich das frei gewordene Jod durch Schwefelkohlenstoff wegnahm. Trotzdem gelang es mir nicht den gesamten HJ mit einer Spannung von 1,2 Volt quantitativ zu zersetzen. Es lag dies daran, dass das frei gewordene Jod teilweise an die Kathode diffun-

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1883.

[2]) Zeitschrift für physikalische Chemie 1893. Bd. 12.

dierte und dort HJ zurückbildete. Es wurden deshalb die Versuche, die Halogene frei abzuscheiden, vorläufig fallen gelassen, insbesondere als eine andere Methode bessere Resultate ergab.

Diese Methode beruht auf der Überführung der Halogene in ihre Silberverbindungen, indem zwischen einer Platinkathode und einer Silberanode elektrolysiert wurde.

Die elektromotorische Kraft, die gewonnen wird, wenn ein Metall in Lösung geht und eine äquivalente Menge Wasserstoff abscheidet, berechnet sich nach der Formel von Nernst:

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_1}{p_1} - 0{,}058 \log \frac{P_2}{p_2}.$$

Ist die Lösung für H-Ionen normal, so wird $P_2 = p_2$ und das zweite Glied wird also gleich Null; es bleibt also die Gleichung:

$$\varepsilon = 0{,}058 (\log P_1 - \log p_1).$$

p_1 ist die Konzentration der Jonen des Metalls in der Lösung; $0{,}058 \log P_1$ ist für Silber $= -0{,}78$; wir erhalten also:

$$\varepsilon = -0{,}78 - 0{,}058 \lg p_1.$$

Wenn wir bei Anwendung einer Silberanode elektrolysieren, so kann p_1 nur bis zu einer bestimmten Konzentration wachsen, bei der Gegenwart von Jodionen höchstens auf $0{,}97 \cdot 10^{-8}$; für Bromionen bis $6{,}6 \cdot 10^{-7}$ und bei Chlorionen bis $1{,}25 \cdot 10^{-5}$, weil dies die Grenzen der Löslichkeiten der Silberhaloide sind (Goodwin, Zeitschrift für phys. Chemie 1894. Bd. 13). Elektrolysiert man nun eine Lösung, die bezüglich der Jodionen 0,03 normal ist, so ist die Konzentration der Silberionen in ihr nach dem Massenwirkungsgesetze: $\frac{(0{,}97 \cdot 10^{-8})^2}{0{,}03}$ und die elektromotorische Kraft, die gewonnen wird, um Ag in AgJ überzuführen und Wasserstoff an der Kathode abzuscheiden ist:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0{,}78 - 0{,}058 \log \frac{(0{,}97 \cdot 10^{-8})^2}{0{,}03} \\ &= -0{,}78 + 0{,}84 \\ &= +0{,}06 \text{ Volt,} \end{aligned}$$

d. h. es wird eine elektromotorische Kraft gewonnen, wenn Silber aus einer für H-Ionen normaler Lösung von HJ Wasserstoff verdrängt und AgJ bildet. Daraus ergiebt sich, dass Silber in einer solchen Lösung ein Wasserstoff entwickelndes Metall ist. Thatsächlich ergab sich, dass Silber aus einer Lösung von Jodwasserstoff Wasserstoff entwickelte, so dass sich darauf eine quantitative Trennung des Jodes von den anderen Halogenen gründen lässt. Da diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so soll anderweitig darüber berichtet werden.

Für Bromionen ergiebt sich, da dessen Silberverbindung eine Löslichkeit von $6{,}6 \cdot 10^{-7}$ hat, nach obiger Formel:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{(6{,}6 \cdot 10^{-7})^2}{0{,}03} \\ &= -0{,}78 + 0{,}63 \\ &= -0{,}15 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Hier muss also eine elektromotorische Kraft von 0,15 Volt aufgewandt werden, um das Ag in $AgBr$ zu verwandeln. Bei der Bildung von $AgCl$, dessen Löslichkeit $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ beträgt:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{(1{,}25 \cdot 10^{-5})^2}{0{,}03} \\ &= -0{,}78 + 0{,}48 \\ &= -0{,}30 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Um Silber also aus einer solchen Lösung in $AgCl$ überzuführen, sind 0,30 Volt aufzuwenden.

Es schien nun also möglich, mit einer elektromotorischen Kraft etwas unter 0,15 Volt das Jod ohne Chlor und Brom und mit einer solchen etwas unter 0,30 Volt das Brom ohne Chlor abzuscheiden. Allerdings ist hervorzuheben, dass die Zersetzungsspannungen um je 0,058 steigen, wenn die Menge der Halogene um eine Zehnerpotenz zunimmt. Um Jod aus einer Lösung, die anstatt 0,03 nur 0,00003 normal für Jod ist, abzuscheiden, ist die elektromotorische Kraft:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0{,}06 + 3 \cdot 0{,}058 \\ &= -0{,}06 + 0{,}174 \\ &= +0{,}114 \text{ Volt erforderlich.} \end{aligned}$$

Immerhin bleibt auch die Zersetzungsspannung bei diesen geringen Konzentrationen tiefer als die, bei welcher Brom aus einer 0,03 normalen Lösung ausgeschieden wird. Es wurde nun versucht, ob sich die elektromotorischen Kräfte auch wirklich so wie die berechneten verhalten, dabei ergab sich, dass Chlor erst herausging bei 0,45 Volt und Brom bei Spannungen von 0,26 Volt. Allerdings geht auch schon bei niedrigsten Spannungen, ja sogar ohne elektromotorische Kraft Brom in $AgBr$ und Chlor in $AgCl$ über, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hat. Es wird dann eine erhebliche elektromotorische Kraft von fast 1,08 Volt gewonnen infolge der Depolarisation des Wasserstoffs. Dies war der Grund, weshalb die ersten Analysen alle ungenau wurden. Erst als ich diesen Übelstand beseitigt hatte, indem ich Wasserstoff an die Kathode leitete, kam ich zu besseren Resultaten.

Zur Abscheidung von Jod geht man am besten bis zu einer Spannung von 0,13 Volt, von Brom bis 0,35 Volt und bestimmt dann im Reste Chlor nach Volhard mit Silbernitrat, Rhodankalium und Eisenalaun als Indikator. Abgesehen davon, dass es viel einfacher ist, im Reste Chlor zu titrieren, würde es auch unmöglich sein, Chlor als *AgCl* abzuscheiden, da bei der Spannung schon Silber von der Anode zur Kathode wandert.

Elektrolysiert wurde in schwefelsaurer Lösung von normaler Konzentration. Da sich die Zersetzungspunkte aus dem oben angegebenen Grunde mit der Säurekonzentration verschieben und nicht so sehr weit auseinander liegen, so muss eine bestimmte Konzentration inne gehalten werden.

Die Versuchsanordnung war folgendermassen. Als Stromquelle diente mir eine Gülcher'sche Thermosäule[1]), die bei Trennungen, die auf der Abstufung der elektromotorischen Kraft beruhen, grosse Vorteile bietet. Denn bei derartigen Trennungen sind weit mehr Anforderungen an die Stromquellen zu stellen, als man es bisher that. Man muss vornehmlich sein Augenmerk auf drei Gesichtspunkte richten. Erstens müssen die Stromquellen eine erhebliche Konstanz besitzen, ferner einen geringen innern Widerstand, was für die Dauer der Ausfällung von grosser Wichtigkeit ist, und endlich müssen sie die Möglichkeit der Entnahme verschiedener Spannungen gewähren. Allen diesen Anforderungen zugleich genügen unsere gewöhnlichen galvanischen Elemente nicht, weil sie teils zu inkonstant sind, teils zu geringen Strom liefern. Stellt man sich die Spannung durch Einschaltung eines geeigneten Widerstandes her, so wächst mit der Dauer der Analyse die Spannung im Bade. Alle diese eben angeführten Nachteile vermeidet die Thermosäule. Ich benutzte eine solche mit einer Spannung von 3 Volt; sie war durch einen Messdraht geschlossen; mittels eines Gleitkontaktes konnte man ihr alle beliebigen Spannungen bis 3 Volt entnehmen. Sind die Gasdruckschwankungen während des Verlaufes der Analyse sehr gross, so thut man gut, einen Gasregulator anzuwenden.

Als Elektrolysiergefäss benutzte ich ein schmales, hohes Glas, ähnlich einem Messcylinder, damit infolge des Durchleitens des Wasserstoffs nichts aus dem Gefäss herausgespritzt werden konnte und damit man auch noch die Anode in das Glas abspritzen konnte; dasselbe war durch einen Korkstopfen geschlossen; durch diesen war die Kathode aus Platinblech und die Anode aus dichtem Silberdrahtnetz, um eine möglichst grosse Oberfläche zu erzielen, sowie das Gasleitungsrohr eingeführt. Der Wasserstoff wurde einem Kippschen Apparate entnommen. Das Voltmeter lag direkt an den Klemmen des Messdrahtes. Ein empfindliches Edelmannsches Galvanometer, das mittels einer Wippe nacheinander in verschiedene Stromkreise eingeschaltet werden konnte, zeigte das Ende der Analyse an. Das Vorhandensein eines Galvanometers im Schliessungskreise ist insofern auch noch von Wichtigkeit, als es Stromunterbrechungen sofort erkennen lässt, und man an der Stärke des Ausschlages den Verlauf der Analyse ungefähr verfolgen kann. Es wurden immer zwei Versuche nebeneinander ausgeführt. Zu den Versuchen wurde reines, geglühtes Kahlbaumsches *KCl*, *KBr* und *KJ* verwendet. Eine vorher angestellte Analyse ergab die für die Versuche erforderliche Reinheit. Das Silberdrahtnetz war aus der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt bezogen; eine absolute Reinheit desselben ist dringend erforderlich. Würde es z. B. durch Kupfer verunreinigt sein, wie es häufig beim Silber vorkommt, so würde dasselbe an der Anode in Lösung gehen und an der Kathode ausgeschieden werden. Man wird dann stets zu niedrige Resultate bekommen. Bei einem Silbertiegel, den ich zuerst benutzte, war dies der Fall.

Da die Zersetzungspunkte von *HJ* und *HCl* am weitesten auseinander liegen, so wurde zuerst eine Trennung dieser beiden Halogene vorgenommen und zwar mit einer Spannung von 0,13 Volt. Das Ende der Analyse erkennt man daran, dass man an der Kathode keine Wasserstoffentwicklung mehr wahrnimmt und dass ein in den Stromkreis eingeschaltetes, empfindliches Galvanometer keinen merklichen Ausschlag mehr anzeigt. Hat man kein empfindliches Galvanometer zur Verfügung, so muss man mit einer kleinen Probe eine Reaktion auf Jod machen. Ist alles Jod ausgefällt, so unterbricht man die Analyse, spritzt die Anode in das Glas ab und trocknet den Niederschlag bei 120°. Der Niederschlag ist so festhaftend, dass man ihn, ohne befürchten zu müssen, Verluste zu erleiden, unter der Wasserleitung abspülen kann. Hat man nur zwei Halogene, so titriert man am besten den Rest nach Volhard mit Silbernitrat, Rhodankalium und Eisenalaun. Chlor wurde, wie schon oben erwähnt, stets titriert.

[1]) Vgl. Freudenberg, Ztschr. f. phys. Chem. 1893.



I. Trennungen von Jod und Chlor.
Spannung 0,13 Volt.

a) angewandt Jod.	b) gefunden Jod.
0,29087	0,2892
0,0481	0,0480
0,3807	0,3773
0,2394	0,2386
0,1588	0,1598
0,2290	0,2265
0,15437	0,1532.

II. Trennungen des Broms vom Chlor.
Spannung 0,35 Volt.

a) angewandt Brom.	b) gefunden Brom.
0,19437	0,1940
0,1062	0,1041
0,27354	0,2736
0,2122	0,2111
0,19625	0,1958
0,19047	0,1883
0,18994	0,1906
0,18651	0,1836.

III. Trennung des Jods von Brom.
Spannung 0,13 Volt.

a) angewandt Jod.	b) gefunden Jod.
0,17066	0,1685
0,1636	0,1610
0,2029	0,2036
0,1078	0,1080
0,1235	0,1218
0,1356	0,1348.

Wie man aus den angegebenen Zahlen ersieht, ergeben sich ganz brauchbare Resultate und vielleicht gerade so gute, wie die, welche nach den neueren chemischen Methoden von Jannasch und Burgarsky erzielt sind. Allerdings wird die Methode nur bis zu einer gewissen Grenze befriedigende Resultate geben; ist diese überschritten, so wird die Analyse ungenau. Am ehesten wird die Grenze erreicht bei der Trennung von Chlor und Brom; für die Abscheidung des Jodes von Brom und Chlor kommt sie praktisch nicht in Betracht. Den folgenden Analysen bleibt es vorbehalten, diese Grenze festzustellen.

Zum Schluss will ich noch einmal die Hauptpunkte, auf die man sein Augenmerk richten muss, kurz zusammenfassen. Erstens muss der Sauerstoff der Luft streng ausgeschlossen werden, zweitens muss die Stromquelle konstant sein und drittens ist eine bestimmte Säurekonzentration inne zu halten, die für die angegebenen Versuche normal war.

Ich will noch erwähnen, dass ich Herrn Professor Nernst sowie Herrn Dr. Bodländer zu grossem Danke verpflichtet bin für ihre liebenswürdige Unterstützung, die sie mir bei Ausführung meiner Arbeit haben zu teil werden lassen.

Prof. van't Hoff fragt, ob sich nicht isomorphe Gemische oder feste Lösungen der verschiedenen Silberhalogenide ausgeschieden haben. Der Vortragende erwidert, dass die entsprechenden Untersuchungen noch nicht zu Ende geführt seien.

Vorsitzender: Ich möchte darauf hinweisen, dass in den Arbeiten von Freudenberg, die der Vortragende erwähnte, die Bedingungen ausführlich und klar dargelegt sind; dass es sich also nicht um eine neue Feststellung der Bedingungen handelt, sondern um eine Wiederholung derselben.

Herr Dr. Cohen-Amsterdam:

ÜBER DAS WESTON-ELEMENT.

Meine Herren! Es handelt sich hier um eine Arbeit, welche vor einiger Zeit von mir in Gemeinschaft mit Herrn Cand. Ph. Kohnstamm ausgeführt worden ist.

Bis vor kurzem war als Normalelement bei elektrischen Messungen beinahe ausschliesslich das Element von Latimer Clark im Gebrauch. Dieses besitzt einen grossen Temperaturkoeffizienten, so dass man dasselbe bei exakten Messungen stets im Thermostaten halten muss.

Von Jaeger und Wachsmuth ist nun das Westonelement in der physikalisch-technischen Reichsanstalt näher untersucht worden, wobei sich herausstellte, dass dasselbe einen etwa 20 mal geringeren Temperaturkoeffizienten besitzt, sich somit viel besser in der Praxis benutzen lässt. Bei diesem Element wurden indes gewisse Abweichungen konstatiert, welche der allgemeinen Einführung in die Praxis vielleicht im Wege stehen könnten. Diese Abweichungen aufzuklären, war der Zweck unserer Arbeit.



Um Ihnen den Thatbestand klarzulegen, werde ich etwas anachronistisch vorgehen und Ihnen zeigen, was im Clarkelement geschieht, wenn dasselbe oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Umwandlungstemperatur des $Zn\,SO_4 \cdot 7\,H_2O$ erwärmt wird (etwa 39°).

Bis zu dieser Temperatur ist der Bodenkörper im Element $Zn\,SO_4 \cdot 7\,H_2O$, oberhalb 39° wandelt dieses sich indes um unter Bildung von $Zn\,SO_4 \cdot 6\,H_2O$. Bei dieser Umwandlungstemperatur findet eine plötzliche Änderung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Zinksulfats statt, und dasselbe findet somit statt mit dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft des Clarkelements. (Zeichnung!) Ich habe früher gezeigt, wie sich die Thermodynamik auf dergleichen Umwandlungen anwenden lässt, übergehe diesen Punkt hier jetzt und wende mich den Thatsachen zu, welche über das Westonelement bekannt geworden waren.

Dieses Element unterscheidet sich von dem Clarkelement darin, dass das Zink und Zinksulfat durch Cadmium und Cadmiumsulfat ersetzt ist.

Wo nun nach Jaeger und Wachsmuth's Versuchen bei etwa 15° eine plötzliche Änderung des Temperaturkoeffizienten dieses Elements eintritt, so liess sich erwarten, dass bei dieser Temperatur der Bodenkörper des Elements, das $Cd\,SO_4 \cdot 8/3\,H_2O$, irgend welche Umwandlung erleidet.

Dass dies der Fall ist, wurde nun nach drei verschiedenen Methoden nachgewiesen:

1. Durch die Methode der Löslichkeitsbestimmung,
2. durch die dilatometrische Methode,
3. durch die Methode mit dem Umwandlungselement.

Was die erste Methode betrifft, so sei noch bemerkt, dass sich herausstellte, dass die Löslichkeitsbestimmungen, welche seinerzeit von Etard ausgeführt worden sind, um etwa 20 Prozent falsch sind. Unsere Bestimmungen schliessen sich vorzüglich bei denjenigen von Mylius und Funk an, welche in der Reichsanstalt ausgeführt worden sind. Nachfolgende Tabelle belegt dieses.

Temperatur	In 100 g H_2O lösen sich Teile $Cd\,SO_4$ nach:		
	Mylius und Funk	Kohnstamm und Cohen	Etard
0°	75,47	75,52	55,52
10°	76,00	75,90	60,92
15°	76,06	76,11	63,77

Wenn man nun fragt, welches sind die praktischen Vorbedingungen, welche man zu beachten hat, wenn man sicher sein will, dass man mit einem Element der richtigen Zusammensetzung arbeitet, so beantwortet sich diese Frage dahin, dass man das Element niemals unterhalb 15° benutzen soll. Sollte dasselbe jedoch einer Temperatur unterhalb 15° ausgesetzt gewesen sein, so muss man es vor dem Gebrauch kurze Zeit oberhalb 15° erwärmen.

Die Umwandlung, welche das Cadmiumsulfat erleidet, ist eine Änderung der Krystaliform, welche durch die Erwärmung oberhalb 15° rückgängig gemacht wird.

Herr Dr. Abegg: Ich möchte fragen, ob die Art der Krystallisationsänderung untersucht ist?

Herr Dr. Cohen: Die Änderung ist untersucht worden. Die Modifikationen haben denselben Krystallwassergehalt. Eine krystallographische Untersuchung hat noch nicht stattgefunden.

Vorsitzender: Ich möchte fragen, ob beim Überschreiten des Übergangspunktes die Umwandlung verzögert oder sehr plötzlich vor sich geht?

Herr Dr. Cohen: Ziemlich schnell.

Herr von Oettingen: Ich habe die Elemente etwas anders dargestellt; offenbar soll die oberste Schicht in der Zeichnung einen Paraffinverschluss bedeuten. Ich habe Paraffin ganz vermieden und die Elemente ganz in Glas eingeschmolzen. Das hält Jahrzehnte.

Herr Dr. Heim: Woran erkennt man, dass das Element die richtige Temperatur erhalten hat?

Herr Dr. Cohen: Eine Erwärmung von $1/_2$ Stunde genügt sehr gut, dann muss man $1^1/_2$ — 2 Stunden warten, bis man die Versuche macht. Ausserdem hängt das von der praktischen Ausführung des Elements ab.

Herr Dr. Bredig-Leipzig:

ÜBER ELEKTROMOTORISCHE KRAFT UND CHEMISCHES GLEICHGEWICHT. NACH VERSUCHEN DES HERRN KNÜPFFER.

In seiner bekannten Abhandlung[1]) in der schwedischen Akademie hat van 't Hoff im Jahre 1886 auf energetischem Wege eine quantitative Beziehung zwischen der elektromotischen Kraft einer Reaktion und ihrer chemischen Gleichgewichtskonstante aufgestellt, welche man in Verbindung mit der Ionentheorie von Arrhenius als die Grundlage der modernen Lehre vom elektrolytischen Gleichgewicht betrachten kann. Diese Beziehung lautet:

$$E \cdot F \cdot w = R\,T \left[\ln k - \ln \frac{c^{n}_{\text{entst.}} \cdot c'^{n'}_{\text{entst.}} \ldots}{c^{m}_{\text{verschw.}} \cdot c'^{m'}_{\text{verschw.}} \ldots} \right]$$

Hierin bedeuten:

E die elektromotorische Kraft der Reaktion,
F die Faraday'sche Konstante pro 1 g-Äquivalent,
w die Wertigkeit der Reaktion,
k die Gleichgewichtskonstante der Reaktion,
$c_{\text{entst.}}$ und $c_{\text{verschw.}}$ die angewandten Konzentrationen der bei der Reaktion entstehenden resp. verschwindenden Stoffe, wie sie von vornherein in der zu messenden Kette vorhanden sind,
n und m die Anzahl g-Molen des zugehörigen Stoffes, welche bei Durchgang der Elektricitätsmenge $F \cdot w$ entstehen resp. verschwinden,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur.

Zu bemerken ist noch, dass die obige Gleichung nur für verdünnte Stoffe, also Gase und verdünnte Lösungen gültig ist. Phasen von konstanter Zusammensetzung (reine Metalle und feste Bodenkörper etc.) brauchen nicht mitgerechnet zu werden. Die Ionen sind als individuelle Stoffe zu rechnen, wie Arrhenius, Ostwald, Nernst u. A. gezeigt haben. Für die Gaskette aus Sauerstoff und Wasserstoff ist übrigens die Gleichung in einem speziellen Falle implicite auch von Helmholtz[2]) benutzt worden, um die freiwillig aus reinem Wasser abgespaltene unmessbar kleine Menge von Knallgas vorauszuberechnen.

Wie man sieht, gestattet die obige Gleichung im zweiten Gliede der rechten Seite sofort, vorauszuberechnen, wie sich E ändert, wenn man in der Kette die Konzentration der bei Stromdurchgang verschwindenden und auftretenden Stoffe willkürlich ändert. Nach dieser Seite hin hat die van 't Hoffsche Gleichung zahlreiche Bestätigung erfahren, vor allem in den wichtigen Arbeiten von Nernst[3]) für die Reaktion:

$$\text{Metall} \rightleftarrows \text{Metallionen}$$

zum Beispiel

$$Zn_{\text{Metall}} \rightleftarrows Zn^{++}$$

ebenso hat uns Herr Peters[4]) soeben für die Konzentrationsfunktion einen Beleg gegeben in dem Falle $Fe^{+++} \rightleftarrows Fe^{++}$

Das erste logarithmische Glied der rechten Seite der Fundamentalgleichung gestattet uns aber, aus rein chemischen Daten die elektromotorische Kraft (allgemein die freie Energie, s. Nernst, Lehrb. S. 511) einer Reaktion bei bekannten Konzentrationen vorauszuberechnen, wenn wir ihre Gleichgewichtskonstante kennen, und umgekehrt aus der Messung der elektromotorischen Kraft einer umkehrbaren Zelle die chemischen Gleichgewichtsbedingungen der in ihr stattfindenden umkehrbaren Reaktion quantitativ vorauszubestimmen.

Eine experimentelle Prüfung dieser Anwendbarkeit der Gleichung ist noch verhältnismässig selten ausgeführt worden, aber wohl an einigen besonders wichtigen Fällen.

So hat zuerst Ostwald[5]) gezeigt, dass sich aus der Säurealkaligaskette für die Reaktion:

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows H_2O_{\text{fl.}}$$

elektromotorisch berechnet $k = \frac{1}{1{,}4 \cdot 10^{-14}}$,

während Wys, Arrhenius und Kohlrausch[6]) u. a. auf verschiedenen analytischen Wegen (Verseifungsgeschwindigkeit, Hydrolyse und Leitfähigkeit) fanden

$$k = \frac{1}{1{,}3 \cdot 10^{-14}}.$$

Die zweite experimentelle Bestätigung rührt von Goodwin[7]) unter Ostwald's Leitung her und be-

---

[1]) Svensk. Vetensk. Akad. Handlingar Bd. 21, Nr. 17. Lois de l'équilibre chim. S. 50. van't Hoff-Cohen, Studien z. chem. Dynamik, S. 274. Nernst, Lehrb. S. 561. Ostwald, Z. phys. Chem. 15, S. 399.

[2]) Berliner Akad. 1883. S. 660. Ges. Abhandl. III, S. 107.

[3]) Z. phys. Chem. 4, S. 147.

[4]) S. oben Vortrag von Herrn Dr. Peters.

[5]) Z. f. phys. Chem. 11, S. 521. Nernst, ibid. 14, S. 155.

[6]) Z. phys. Chem. 12, S. 522; 11, S. 827; 14, S. 330; 20, S. 283.

[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, S. 641. Ostwald, Lehrb. II, S. 879.

zieht sich auf den Lösungsvorgang, also zum Beispiel auf die Reaktion:

$$Ag\,Cl_{\text{fest}} \rightleftarrows \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl}.$$

Die Löslichkeit l des Chlorsilbers ist in diesem Falle gleich $\sqrt{k}$ und ergab sich aus der elektromotorischen Kraft einer Zelle, in der Chlorsilber sich auflöste, zu $1{,}3 \cdot 10^{-5}$, während Kohlrausch und Rose auf einem anderen analytischen Wege fanden $l = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$.

Es fehlte aber bisher noch ein Fall der doppelten chemischen Umsetzung, etwa wie bei Bariumsulfat mit Natriumcarbonat, oder der chemischen Verdrängung.

So haben bereits Tammann und Nernst[8]) die fundamentale Bedeutung obiger Gleichung erkannt und sie an Fällen von der Art

$$Zn + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2 + Zn\,SO_4$$

zu prüfen versucht. Zu völlig vergleichbaren quantitativen Resultaten sind sie aber nicht gelangt.

Ich selbst habe mich schon vor einigen Jahren mit dem Falle

$$Pb\,Cl_2 + 2\,Br\,K \rightleftarrows Pb\,Br_2 + 2\,Cl\,K$$

beschäftigt, bin dabei aber auf Schwierigkeiten gestossen, die Herrn Knüpffer auch bei den analogen Thalliumsalzen begegnet sind und wahrscheinlich auf der Bildung von Mischkrystallen beruhen.

Es ist nun aber Herrn Knüpffer[9]) auf meine Veranlassung gelungen, die obige Gleichung für den Fall der umkehrbaren doppelten chemischen Umsetzung:

$$Tl\,Cl_{\text{fest}} + KSCN_{\text{Lösung}} \leftrightarrows Tl\,SCN_{\text{fest}} + KCl_{\text{Lösung}}$$

zu prüfen. Zu diesem Zwecke schüttelte er Lösungen von Rhodankalium mit festem Chlorthallium und ebenso Lösungen von Chlorkalium mit festem Rhodanthallium, bis nach obiger Reaktion Gleichgewicht eingetreten war, und bestimmte dann analytisch das Verhältnis von Chlor zu Rhodan in der Lösung, mithin die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion.

Ferner bestimmte Herr Knüpffer die elektromotorische Kraft von umkehrbaren Ketten nach dem Schema:

$$Tl_{\text{amalgam}} \mid Tl\,Cl_{\text{fest}}\,KCl_{\text{Lösung}} \mid KSCN_{\text{Lösung}}\,Tl\,SCN_{\text{fest}} \mid Tl_{\text{amalgam}}$$

Er erhielt folgende Tabelle:

Gleichgewichtskonstante:

Temperatur:	k analytisch-chemisch gefunden	k elektromot. berechnet
39,9°	0,85	0,88
20,0°	1,24	1,26
0,8°	1,74	1,79

Aus der van't Hoff'schen Gleichung, die sich hier bewährt, geht auch hervor, dass das, was chemisch im Gleichgewicht ist, es auch elektrolytisch ist, denn wird der zweite Logarithmus in der Klammer gleich dem ersten, so wird $E = 0$. Dieser Schluss ist für feste Phasen konstanter Zusammensetzung bereits von Ernst Cohen[10]) (Umwandlungselement), sowie von Luther[11]) (verschiedene Lösungsmittel gesättigt mit denselben Bodenkörpern) experimentell bestätigt worden. (Theoretisch, aber nicht experimentell hat auch Herr Bucherer unabhängig diesen letzten Fall aufgestellt.) In unserem Falle wird bei derjenigen Temperatur die Kette den Wert $E = 0$, also Polwechsel haben, bei welcher die Gleichgewichtskonstante den Wert des in der Zelle gerade willkürlich angewandten Konzentrations-Verhältnisses $Cl : SCN$ passiert, wenn also die in der Zelle angewandten Konzentrationen von Chlor und Rhodan bei dieser Temperatur auch im chemischen Gleichgewichte sind. Herrn Knüpffer's Versuche zeigen denn auch, dass man aus den in der Kette angewandten Konzentrationen und der Gleichgewichtskonstante die Temperatur des Polwechsels vorausberechnen kann:

Polwechseltemperatur:

	gef.	ber.
Kette I	42,3°	41,3°
Kette II	9,2°	7,6°

Oberhalb dieser Temperatur arbeitet die Kette in der endothermen Richtung der Reaktionsgleichung, unterhalb der Polwechseltemperatur mit der umgekehrten exothermen Reaktion.

Herr Knüpffer hat ferner die Wärmetönung q seiner Reaktion gemessen und kann hieraus nach van't Hoff's[12]) bekannter Gleichung

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

das Verhältnis der k-Werte bei verschiedenen Temperaturen bestimmen, ebenso wie aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen elektromoto-

[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 1. Nernst, Lehrb. S. 561.

[9]) Die ausführliche Abhandlung wird bald in der Zeitschr. f. phys. Chem. erscheinen.

[10]) Z. f. phys. Chem. 14, S. 53, 535; 16, S. 453.

[11]) Z. f. Chem. 19, 529. Z. f. phys. Chem. 20, S. 328.

[12]) l. c. Svensk. Vetensk. Akad. van't Hoff-Cohen, Studien. S. 152. Nernst, Lehrb. 509.

rischen Kräften. Er erhielt so folgende 3 unabhängige Reihen:

Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen:

	aus der Wärmetönung ber.	aus der elektromot. Kraft ber.	direkt chemisch-analytisch bestimmt
$\frac{k_{20^0}}{k_{30,9^0}}$	1,42	1,45	1,46
$\frac{k_{0,8^0}}{k_{39,9^0}}$	2,08	2,06	2,05

Der vorliegende Fall ist also ein besonders mannigfaltiges und anschauliches Beispiel für die Fundamentalbeziehungen des chemischen und elektrolytischen Gleichgewichts bei konstanter und bei variabler Temperatur.

Herrn Knüpffer sage ich an dieser Stelle noch besonders meinen Dank.

Eine Debatte findet nicht statt.

Herr Dr. Zsigmondy:

ÜBER LÖSLICHES GOLD.

Meine Herren! Herr Dr. Bredig hat uns gestern eine Reihe von interessanten Eigenschaften des elektrischen Lichtbogens vorgeführt. Er erhielt u. a. durch Zerstäuben von Metallen unter Wasser dunkel gefärbte Flüssigkeiten, in denen die Metalle so fein zerteilt waren, dass man sie für gelöst halten könnte; es sind das aber keine Lösungen, denn sie verlieren nach längerem Stehen zum Teil ihren Metallgehalt. Zerteilt man die Metalle noch weiter, so gelangt man zu Flüssigkeiten, die nicht mehr absetzen, zu colloidalen Lösungen von Metallen. Von solchen Lösungen waren bisher nur diejenigen des Silbers durch die Arbeiten von Ca. Lea bekannt.

Es ist mir nun gelungen, wässerige Lösungen von Gold herzustellen. Sie sehen ganz so aus wie Goldrubinglas. Die Lösung, die ich hier habe, ist ausserordentlich verdünnt; sie enthält nur $^5/_{1000}$ % Gold. Sie ist aber trotzdem stark gefärbt. Wenn man diese Lösung der offenen Dialyse an einem warmen Orte unterwirft, so erhält man eine konzentriertere Lösung, welche viel dunkler aussieht. Die vorliegende konzentrierte Lösung enthält $^1/_{10}$ % Gold; sie ist aber schon sehr dunkel gefärbt und erscheint getrübt, weil sie übersättigt ist.

Die Herstellung dieser Flüssigkeiten ist sehr einfach, wenn die Vorschriften, die ich publizieren werde, genau befolgt werden. Man erhält wässerige Goldlösungen, wenn man sehr verdünnte Goldchloridlösungen schwach alkalisch macht und mit Formaldehyd behandelt. Konzentriert man die Flüssigkeiten im Dialysator, so bleibt das Gold gelöst und die Lösung kann auf diese Weise von den darin enthaltenen Salzen teilweise befreit werden. Wenn die Membran dicht schliesst, so geht das Gold nicht in das darunter befindliche Wasser. Das Gold ist also nicht fähig, die Membran zu durchdringen. Bei sehr weitgehender Konzentration schlägt sich das Gold als schwarzes Pulver auf der Membran nieder; nach dem Trocknen erscheint dieselbe dann glänzend, vergoldet, wie Sie an vorliegender Probe sehen können.

Eigenschaften: Wenn man die rote Lösung mit Kochsalz oder mit verdünnten Säuren versetzt, dann ändert sich die Farbe; dieselbe wird momentan blau, im blaugefärbten Golde ist das Metall schon zu grösseren Teilchen vereinigt. Bewirkt man durch einen weiteren Zusatz von Salz, dass das Gold noch mehr zusammengeht, dann fällt es pulverförmig heraus. (Versuch!). Es wird bereits schwarzviolett. Dass das, was herausfällt, wirklich Gold ist, habe ich durch Analyse nachgewiesen.

Bei der Elektrolyse scheidet sich das Gold an der positiven Elektrode als schwarzes Pulver ab, das nach dem Trocknen Metallglanz annimmt. Trennt man die positive Elektrode von der Flüssigkeit durch eine Membran, so fällt das Gold auf dieser als blauschwarzes Pulver nieder. Hierin unterscheidet sich das colloidal gelöste von dem salzartig gelösten Golde.

Eine interessante Erscheinung ist die, dass sich auf der Flüssigkeit Schimmelpilze bilden, wenn man sie offen stehen lässt. Die Schimmelpilze nehmen das Gold aus der Flüssigkeit. Ihr Mycelium sieht dann schwarz oder tief dunkelrot aus. Lässt man den Pilz auf Glas trocknen, so bleibt ein Goldfleck zurück, der unter dem Mikroskope das Aussehen eines goldglänzenden Gewebes annimmt.

Die Kraft des Pilzes, das Gold aufzunehmen, ist so gross, dass manchmal die Flüssigkeiten durch stark wuchernde Pilze ganz entfärbt worden waren. In diesem Fläschchen ist eine Lösung von colloidalem Zinnsäurehydrat enthalten; ich habe sie auf anderem Wege hergestellt als Graham die seine.



Vorsitzender: Darf man erfahren, wie Sie dieselbe hergestellt haben?

Dr. Zsigmondy: Ich habe die Lösung erhalten durch Stehenlassen von stark verdünntem Zinnchlorid. Nach einigen Tagen scheidet sich aus der Lösung das Zinnsäurehydrat als gallertiger Niederschlag ab, der durch Waschen von Salzsäure vollkommen befreit werden kann. Grosse Mengen dieses Niederschlags werden durch wenige Tropfen Ammoniak verflüssigt. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man dann vorliegende Lösung. Sie verhält sich bei der Elektrolyse ähnlich wie die Goldlösung. Das Zinnsäurehydrat wandert zur positiven Elektrode und scheidet sich dort als gallertiger Niederschlag ab.[1])

Mischt man nun eine solche Zinnsäurehydratlösung mit einer Lösung von colloidalem Golde und fällt jetzt mit Salzen oder verdünnten Säuren, so kann das Gold sich nicht mehr zu grösseren Teilchen vereinigen, es bleibt im rotgefärbten Zustande und fällt so mit dem Zinnoxydhydrat innig gemischt heraus.

Der so erhaltene Niederschlag ist identisch mit dem Cassius'schen Goldpurpur sowohl in Bezug auf Zusammensetzung als auch in seinen Eigenschaften. Es löst sich wie dieser in Ammoniak mit purpurroter Farbe zu einer Flüssigkeit, von der ich hier eine Probe vorführe.

Ich habe auf diese Weise den Goldpurpur aus seinen Bestandteilen, colloidaler Zinnsäure und colloidalem Gold, zusammengesetzt, und damit die uralte Frage nach der chemischen Natur dieses interessanten Körpers endgültig entschieden. (Bravo!)

Prof. van't Hoff: Können Sie uns vielleicht mitteilen, wie sich das colloidal gelöste Gold gegen Quecksilber verhält?

Dr. Zsigmondy: Ich habe eine dialysierte Goldlösung längere Zeit mit Quecksilber geschüttelt, ohne eine Abnahme der Intensität der Färbung wahrnehmen zu können und schliesse daraus, dass das gelöste Gold keine oder nur geringe Verwandtschaft zum Quecksilber hat.

Herr Prof. Foerster: Ich möchte fragen, ob die Lösung vielleicht spektroskopisch untersucht ist. Ich habe längst vermutet und es in meinen Vorlesungen ausgesprochen, dass die durch Gold und Silber gefärbten Gläser diese Metalle in Art von colloidalem Zustand enthalten. Auch das colloidale Silber zeigt ganz die Farbe der braunen Silbergläser. Das colloidale Gold in wässeriger Lösung ist ja schon von Schneider und von Schottländer hergestellt worden, jedoch enthielten diese Lösungen stets fremde Metalle, so dass ein spektroskopischer Vergleich derselben mit den Goldgläsern recht thunlich erschien.

Herr Dr. Zsigmondy: Ich habe die spektroskopische Untersuchung schon vorgenommen. Die Absorptionsspectra der purpurgefärbten Lösungen stimmen untereinander überein.

Herr Dr. Bredig: Ich möchte nach diesen interessanten Versuchen den Herrn Vortragenden fragen, ob er nicht eine Elektrolyse des Goldrubinglases und anderer gefärbter Gläser versuchen will. Gefärbte Gläser könnten in manchem Sinne als interessante Objekte für unsere neue Theorie der Lösungen dienen. Es ist doch bekannt, dass Glas ein Elektrolyt ist und dass gefärbte Gläser oft die Farbe von wässrigen Elektrolyten zeigen. Übrigens glaube ich auch von Gold[1]) gefärbte Lösungen im elektrischen Lichtbogen erhalten zu können. Es handelt sich hier offenbar um die Bildung von Metallnebeln, wie ich das gestern andeutete. Bei Silberzerstäubung habe ich übrigens auch etwas Oxyd erhalten.

Herr Prof. Foerster: Eine Bestätigung dafür, dass der Goldpurpur Goldmetall enthält, dürfte sich daraus ergeben, dass, wenn man auf ein Stück Kreide einige Centigramm Gold bringt und die Stichflamme darauf hält, die Umgebung des Goldes durch niedergeschlagene Golddämpfe purpurrot erscheint.

Vorsitzender: Dann wünscht Herr Dr. Regelsberger uns noch eine kurze Mitteilung zu machen:

[1]) Nach Unterbrechung des Stromes löst sich die gefällte Zinnsäure wieder in der Mutterlauge; durch den Strom gefälltes Gold löst sich dagegen nicht mehr.

[1]) Anmerkung während des Druckes: Es ist mir in der That inzwischen gelungen, schön blaurote „Goldlösungen" durch elektrische Zerstäubung zu erhalten. Meine Gold- und Platinlösungen, die sich übrigens wochenlang halten, lassen sich ebenso aussalzen, wie die von Herrn Dr. Zsigmondy.



M. H.! Gestatten Sie mir die kurze Mitteilung einer Beobachtung, welche ich schon vor 5 Jahren machte und die auch Ihr Interesse finden dürfte. Damals machten der verstorbene Dr. Kiliani und ich den Versuch, Thonerde mit Schwefel im elektrischen Ofen zusammenzuschmelzen. Sie werden sich nun wohl an den Vorschlag Bucherer's erinnern, der durch Elektrolyse von Schwefelaluminium Aluminium gewinnen wollte, und erwarten, dass hierbei dieses Metall entstand. Dem ist nicht so, Beim Abstich entfloss dem Ofen eine gelblich-graue. sofort erstarrende Masse, deren strahlig-krystallinischer Bruch sie als chemisches Individuum zu charakterisieren schien. Die Substanz haucht an der Luft fortgesetzt Schwefelwasserstoffgas aus, sich dabei mit einem weissen Mehl bedeckend. Mit flüssigem Wasser zusammengebracht, wird sie unter heftiger Reaktion zersetzt, von Säuren und Alkalien mit geringem Rückstand gelöst. Wir hielten das Produkt demgemäss für Schwefelaluminium, Al_2S_3. Die Analyse stimmte jedoch durchaus nicht zu dieser Annahme, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Gefunden (im Mittel):	Reines Al_2S_3 verlangt:
84,2 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$	68,0 % Al_2O_3
48,8 % S	64,0 % S
1,6 % unlösl. Rückstand	———

Zur Analyse wurde die Substanz möglichst rasch gepulvert, in verschlossenem, vorher tariertem Glasröhrchen abgewogen und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure in einem Kölbchen derart behandelt, dass das entwickelte Gas ohne Verlust in Jod-Jodkaliumlösung bezw. in Natronlauge aufgefangen werden konnte. In der Lösung aus dem Kölbchen wurde die Thonerde zusammen mit Eisenoxyd bestimmt, in der Absorptionsflüssigkeit der Schwefelgehalt durch Titrieren festgestellt. Die direkte Bestimmung des Schwefels durch Wägung als Bariumsulfat ist wohl auch möglich, führt aber wegen der heftigen Reaktion bei der Behandlung mit Königswasser und ähnlichem leicht zu Verlusten.

Ich kam nun auf den Gedanken, dass hier vielleicht eine niedrigere Schwefelungsstufe des Aluminiums, das noch unbekannte Aluminiumsulfür, AlS, vorliegen könnte. Gruppiert man dieser Annahme entsprechend die erhaltenen analytischen Zahlen, indem man dem AlS entsprechend auf den gefundenem Schwefel die äquivalente Menge Al_2O_3 abrechnet und den Rest ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) als solchen in Rechnung stellt, so ergiebt sich folgendes Bild:

$$\left.\begin{array}{l}48{,}8\,\%\ S\\41{,}1\,\%\ Al\end{array}\right\}=89{,}9\,\%\ AlS$$

6,6 % $Al_2O_3 + Fe_2O_3$
1,6 % Rückstand (SiO_2)
1,9 % Rest
100,0

Der Mehrgehalt von Al_2O_3 kann nicht verwundern, wenn man bedenkt, dass man bei der Analyse vor der Abwägung die zersetzende Einwirkung der Luft kaum ausschliessen kann; der geringe, nicht analysierte Rest wird teils auf vorherige Wasseraufnahme, teils auf etwas Kohlenstoffgehalt (der sich auch im Rückstande zeigte), teils auch auf Analysenfehler zurückzuführen sein.

Lag nun wirklich Aluminiumsulfür vor, so musste die Substanz beim Behandeln mit Wasser, Säuren oder Alkalien Wasserstoff abgeben, nach der Gleichung:

$$AlS + 3\,HCl = AlCl_3 + H_2S + H.$$

Bei der diesbezüglichen Untersuchung, wobei ich das nicht von Jod-Jodkaliumlösung absorbierte Gas besonders auffing, fand ich

1,37 % nicht absorbiertes Gas, statt 1,52 %, welche sich nach obiger Annahme als Wasserstoff berechnen würden.

Das aufgefangene Gas erwies sich als brennbar; eine Bestätigung, dass es wirklich nur Wasserstoff war, steht noch aus. Man könnte auch annehmen, dass es vielleicht ganz oder zum Teil Methan war, herrührend von einem Aluminiumcarbid-Gehalt der Substanz. Auch könnte entgegengehalten werden, dass die Wasserstoffentwicklung von fein verteiltem, durch Elektrolyse entstandenem metallischen Aluminium herrühren kann. Den beiden Einwänden steht der strahlig-krystallinische Bruch und das homogene Aussehen des Körpers entgegen.

Durch Umschmelzen mit Schwefel oder durch Eintragen in geschmolzenen Schwefel konnte keine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung, insbesondere keine höhere Sulfurierung oder Bildung von Al_2S_3 erreicht werden.

Das Bestehen von Aluminiumverbindungen aus der Oxydulreihe, mit zweiwertigem Al, wurde schon früher sehr wahrscheinlich gemacht durch Cl. Winkler[1]) und Hampe[2])[3]); doch war es diesen nicht

[1]) W. erhielt AlO — nicht rein — durch Einwirkung von Mg auf Al_2O_3. Berl. Berichte 1890. S. 772.

[2]) H. erhielt eine derartig zusammengesetzte Verbindung ($AlFe$) durch Einwirkung von Al auf Kryolith. Chem. Ztg. 1889. S. 1.

[3]) Zu erinnern wäre auch an die Wirkung

gelungen, die auf Grund ihrer analytischen Daten vermutete Verbindung *Al O* bezw. $Al Fe_2$ in reinem Zustande herzustellen, während die von uns erhaltene Verbindung schon fast rein war und unter den geeigneten Vorsichtsmassregeln sich leicht noch reiner und krystallisiert wird erhalten lassen.

Indem ich diese Mitteilung, zu deren weiteren Ausarbeitung mir durch verschiedene Umstände Zeit und Gelegenheit gefehlt hat, dem Kreise der Fachgenossen übergebe, möchte ich Sie bitten, die erwähnten Beobachtungen eingehender und exakter, als dies von meiner Seite geschehen ist, zu prüfen, und somit voraussichtlich die bisherige Lücke in der Chemie des Aluminiums auszufüllen. Die Untersuchung wird heute, wo die Institute ja alle mit den elektrischen Versuchsöfen ausgerüstet sind, keine anderen Schwierigkeiten mehr bieten als sie in der veränderlichen Natur des Produktes liegen.[4])

des sogen. „Heroult-Ofens", in welchem wahrscheinlich *Al O* im Schmelzfluss existiert; vergl. die Broschüre „Die Anlagen der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft etc. Neuhausen-Schaffhausen 1890".

[4]) Ich möchte mir hierzu noch die Bemerkung gestatten, dass eine Untersuchung mir bereits von zuständiger Seite in Aussicht gestellt wurde.

Vorsitzender: Dann sind wir mit unserer wissenschaftlichen Tagesordnung zu Ende, und ich stelle fest, dass das Interesse mit einigen Wellenbewegungen bis zum Schlusse unserer Thätigkeit angehalten hat. Wir gehen jetzt nicht auseinander, sondern ich schliesse hiermit nur unsere wissenschaftliche Arbeit.

Auf Wunsch des Herrn Beckmann teile ich Ihnen mit, dass er vor dem Festessen geneigt sein wird, Sie in seinem neu eingerichteten Institute zu empfangen, um Ihnen dasselbe zu zeigen.

Herr von Öttingen: Wir haben bis zum Frühstück noch eine halbe Stunde Zeit. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass das Reichsgerichtsgebäude ganz in der Nähe ist. Die Herren, die dazu Lust haben, könnten dasselbe jetzt noch besuchen.

Schluss 1 Uhr.



PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 5. April 1898:

Etard, Verarbeitung von Erzen, welche Gold, Silber und Kupfer enthalten. Nr. 601 640.

Am 12. April 1898:

Dessolle, Verfahren u. Apparat zur Metallfällung. Nr. 602 212.

Rowbotham, Element. Nr. 602 362.

Schneider, Akkumulator. Nr. 602 172.

Washburn, Akkumulator. Nr. 602 176.

Ashcroft, Verarbeitung von Zinklösungen auf Zinkoxyd. Nr. 602 295.

Am 19. April 1898:

Clark, Ofen. Nr. 602 815.

Cunningham und Howland-Sherman, Akkumulator. Nr. 602 616.

Stephens, Lösungsmittel für Gold aus Erzen. Nr. 602 526.

de Chalmot, Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium. Nr. 602 632.

Harding, Phosphor. Nr. 602 747.

Am 26. April 1898:

Richards und Röpper, elektrolytische Herstellung chemischer Verbindungen. Nr. 602 872.

Eldridge, Clark u. Blum, elektrische Retorte. Nr. 603 058.

de Chalmot, Eisensilicide. Nr. 602 975 und 602 976.

Richards und Röpper, Herstellung von Metallsulfiden durch Elektrolyse. Nr. 602 873.

Deutschland.

Patentanmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 2. Mai 1898:

Aschermann, Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder Metalllegierungen und Carbiden mit Hilfe des durch Patent Nr. 94 405 geschützten Verfahrens. A. 5573 vom 15. 1. 98. — Kl. 40.

Am 5. Mai 1898:

Sinding-Larsen, Verfahren zur Abschwächung der Reaktionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors. S. 11 002 vom 11. 1. 98. — Kl. 75.

Schmalhausen, Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. Sch. 13 129 vom 25. 11. 97. — Kl. 75.

Am 9. Mai 1898:

Kraushaar, elektrischer Sammler. K. 15 937 vom 9. 12. 97. — Kl. 21.

Am 12. Mai 1898:

König, Trockenelement mit innerem Flüssigkeitsvorrat. K. 15 699 vom 1. 10. 97. — Kl. 21.

Müller und Wallmann & Co., durch Gase regenerierbare Sammlerelektrode. M. 14 792 vom 18. 12. 97. — Kl. 21.

Am 16. Mai 1898:

Ortt, Vorrichtung zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen. O. 2739 vom 1. 10. 97. — Kl. 12.



de Rechi, Behandlung von Erzen, welche Kupfer, Zink und Blei in inniger Mischung enthalten. B. 21027 vom 30. 6. 97. — Kl. 40.

Mohr, Verfahren zur Behandlung von zinksulfithaltigen Erzen. M. 14130 vom 29. 5. 97. — Kl. 40.

Am 20. Mai 1898:

Storer, Gewinnung von Nickel bezw. Nickelsalzen aus seinen natürlich vorkommenden Silikaten oder hydratisierten Silikaten unter gleichzeitiger Erzeugung von Eisenoxydfarben. St. 5030 vom 2. 6. 97. — Kl. 40.

Am 23. Mai 1898:

Röder, Verfahren zur elektrochemischen Ablösung des Kupfers oder Nickels oder ihrer Legierungen von Eisen oder Stahl. R. 11934 vom 11. 3. 98. — Kl. 40.

The Electric Rectifying & Refining Co., Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften u. dgl. mittels Ozons und des elektrischen Stroms. E. 5200 vom 14. 12. 96. — Kl. 89.

Am 26. Mai 1898:

Kölner Akkumulatoren-Werke, Gottf. Hagen, Schaltung für Anlagen mit Stromsammler-Batterieen. K. 13800 vom 17. 3. 96. — Kl. 21.

Am 31. Mai 1898:

Platner, Depolarisationsmasse für galvanische Elemente. P. 9111 vom 17. 8. 97. — Kl. 21.

Sartig, Herstellung von leicht gleitendem Calciumcarbidpulver. S. 11123 vom 16. 2. 98. — Kl. 26.

Patenterteilungen.

Erteilt am 2. Mai 1898:

Schindler-Jenny, elektrischer Heizkörper. Nr. 98168 vom 23. 7. 97. — Kl. 36.

The Mudros Syndicate Limited, Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion und Amalgamation von Edelmetallen aus Erzen oder armem Zwischengut. Nr. 98080 vom 27. 6. 97. — Kl. 40.

Am 9. Mai 1898:

Bromilow, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. Nr. 98215 vom 7. 9. 97. — Kl. 1.

Ribbe, Elektrodenplatte für elektrische Sammler. Nr. 98274 vom 14. 11. 97. — Kl. 21.

Franke, Giessform zur Herstellung von ein- oder mehrfeldrigen Akkumulatorenrahmen. Nr. 98195 vom 25. 9. 96. — Kl. 31.

Armstrong, Verfahren für die Behandlung von zusammengesetzten Erzen, Steinen und anderen Metallsulfiden. Nr. 98279 vom 15. 12. 96. — Kl. 40.

Am 16. Mai 1898:

Meyerhoffer, Verfahren zum Extrahieren von Chlorkalium oder Kaliumsulfat aus natürlichen Mineralien oder sonstigen diese Salze enthaltenden Gemischen. Nr. 98344 vom 13. 11. 96. — Kl. 75.

Am 23. Mai 1898:

Peters, Verwendung von Persulfaten als Depolarisatoren in galvanischen Elementen. Nr. 98434 vom 3. 10. 97. — Kl. 21.

Böcker, leitender Träger für elektrische Sammler und Form zur Herstellung desselben. Nr. 98483 vom 30. 5. 97. — Kl. 21.

Fraley, elektrische Heizvorrichtung. Nr. 98418 vom 29. 6. 97. — Kl. 36.

Dessolle, Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege. Nr. 98468 vom 12. 8. 97. — Kl. 48.

Am 31. Mai 1898:

Smith, Elektrodenplatte für Akkumulatoren. Nr. 98513 vom 30. 5. 97. — Kl. 21.

England.

Veröffentlichte Patentschriften.

(Gegen diese Patentschriften ist bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Tage der Veröffentlichung Einspruch zulässig.)

Am 7. Mai 1898:

Knöschke, Akkumulator. Nr. 4825 von 1898.

Am 14. Mai 1898:

Dobell, Element. Nr. 10484 von 1897.

Am 21. Mai 1898:

Denny, Extraktion von Gold aus Erzschlämmen und Aufbereitungsrückständen. Nr. 28013 von 1897.

Haas, Anoden. Nr. 2967 von 1898.

Laura, Element. Nr. 5912 von 1898.

Am 28. Mai 1898:

Rowbotham, Element. Nr. 10719 von 1897.

Krayn und König, Element. Nr. 12675 von 1897.

Heinemann, Akkumulator. Nr. 15047 von 1897.

Lehmann und Mann, Akkumulator. Nr. 20145 von 1897.

Smith, Edelmetalle. Nr. 3807 von 1898.

Landin, Carbide. Nr. 4033 von 1898.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 645. Steinbart, Dr. C. J., Techn. Chemiker, London S.W., Palace-Mansion, Buckingham Gate.
Nr. 646. de Hemptinne, Dr. Alexander, Gent, Rue de la Vallée 56.
„ 647. Sahlin, C., Hütteningenieur, Falun, Schweden.

Adressenänderungen.

Nr. 401. Metzdorf, Berlin S. 6, Rungestr. 15.
„ 561. Heiberg, jetzt: Lysaker pr. Christiania.
„ 39. Cohen, jetzt: Waldhausen vor Hannover, Centralstrasse 7.
„ 301. Menges, jetzt: Scheveningen (Holl.), Villa Mar.

— Unsere Mitglieder setzen wir davon in Kenntnis, dass unsere Gesellschaft sowohl von dem „Verband Deutscher Elektrotechniker“ zur Hauptversammlung in Frankfurt, als von dem „Komitee zur Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius in Wiesbaden“ zu der dortigen Festfeier eingeladen war. Es war leider nicht mehr möglich, unseren Mitgliedern früher Nachricht zu geben.

Berichtigung.

In dem Bericht über die Hauptversammlung ist in Heft 21 S. 479 Spalte 1 in der Anmerkung, Absatz 2, die zweite Hälfte des Satzes zu streichen. Es heisst also nur: „Die Amtsdauer beträgt 3 Jahre“.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und **Prof. Dr. W. Borchers-Aachen** als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 24. 20. Juni 1898. **IV. Jahrgang.**

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8177), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen, Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.
Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freiexemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäussert werden.

Ankündigung.

Die grossartige Entwicklung der Elektrochemie in wissenschaftlicher, wie in technischer Richtung brachte uns im Laufe des vergangenen Jahres in die Verlegenheit, Berichte über zahlreiche Arbeiten mangels ausreichenden Raumes so lange zurückzustellen, bis wir schliesslich ganz auf ihre Wiedergabe verzichten und sie am Schlusse des Jahres dem „Jahrbuche der Elektrochemie“ zuweisen mussten, um sie vor gänzlicher Nichtbeachtung zu schützen.

Dank dem Entgegenkommen der Elektrochemischen Gesellschaft bei der Änderung unserer Vertragsbestimmungen können wir einem ähnlichen Falle für das kommende Jahr dadurch vorbeugen, dass wir

vom 1. Juli 1898 ab

mit der Ausgabe von **wöchentlich erscheinenden Heften** den Gesamtumfang der Zeitschrift auf mindestens 76 Bogen im Jahre bringen werden. Von diesen Heften soll das als erstes in jedem Monate erscheinende mit einem Umfange von durchschnittlich 3 Bogen ausgegeben werden und vorwiegend für die Veröffentlichung umfangreicherer Abhandlungen bestimmt sein, während die übrigen Wochenhefte mit je 1 Bogen Umfang vorwiegend kleinere Mitteilungen, Referate und andere Berichte aufnehmen sollen.

Indem wir hoffen, unter den veränderten Verhältnissen viele berechtigte Wünsche aus unserem Leserkreise besonders bezüglich schneller und mannigfaltiger Berichterstattung erfüllen, und somit den Interessen der Elektrochemie besser dienen zu können, bitten wir um fernere wohlwollende Unterstützung seitens unserer Fachgenossen.

Der Abonnementspreis bleibt der gleiche, Mk. 4.— pro Vierteljahr, trotz des öfteren Erscheinens und trotz Vermehrung des textlichen Teiles.

Redaktion und Verlag
der „Zeitschrift für Elektrochemie“.



ELEKTROCHEMISCHE ABTEILUNG DES CHEMISCHEN INSTITUTS ZU BRESLAU.


as chemische Institut der Universität Breslau ist im Laufe des vergangenen Jahres durch Neubau und Umbau wesentlich vergrössert worden. Hierbei wurde, den Anforderungen der Gegenwart Rechnung tragend, auch die Elektrochemie weitgehend berücksichtigt. Ein grosser, heller, vierfenstriger Saal mit 24 reichlich bemessenen Arbeitsplätzen ist ausschliesrlich für elektrochemische Arbeiten reserviert. Zwei grosse Akkumulatorenbatterien von 36 resp. 30 Zellen stehen zur Verfügung, deren eine einen Entladestrom von 200 Ampère bei 72 Volt, die andere einen solchen von 30 Ampère bei 60 Volt Spannung liefert. Geladen werden diese Batterien von der städtischen Centrale aus, welche Ströme von 110 und von 220 Volt an das Institut abgiebt. Die Eleksrizitätsversorgung des Institutes genügt also auch den weitestgehenden Anforderungen.

Die Ausrüstung der elektrochemischen Abteilung mit den zum Arbeiten erforderlichen Apparaten ist erst in der Entwicklung begriffen, jedoch konnte mit den vom Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Ladenburg, bereitwilligst zur Verfügung gestellten Mitteln schon ein recht schöner Stamm geschaffen werden, der sich rasch weiter auswachsen dürfte, da es an den erforderlichen Mitteln auch weiterhin nicht fehlen wird.

Der Unterricht in der elektrochemischen Abteilung beginnt in diesem Semester mit einem vom Unterzeichneten geleiteten Praktikum. In diesem sollen die Teilnehmer nicht nur die Anwendung der Elektrizität zur Lösung der verschiedenartigsten chemischen Aufgaben kennen lernen, sie sollen vielmehr auch ganz besonders in der Selbstanfertigung der erforderlichen Hülfsmittel und im Arbeiten mit diesen geübt werden; denn nichts ist für das gründliche Verständnis nachteiliger, als dem Praktikanten immer nur fertige Apparate in die Hand zu geben, von welchen er nur die Aussenseite zu sehen bekommt.

So ist denn auch am chemischen Institute der Universität Breslau nicht nur in ausgiebiger Weise Gelegenheit gegeben, die von Tage zu Tage wichtiger werdende Anwendung der Elektrizität in der Chemie kennen zu lernen, es sind auch genügende Räume und Hülfsmittel vorhanden, ausgedehntere Untersuchungen aus dem Gebiete der Elektrochemie, wie auch der gesamten physikalischen Chemie auszuführen. Die diesbezüglichen Einrichtungen dürften an chemischen Instituten deutscher Universitäten in dieser Vollständigkeit nur in Marburg, in diesem Umfange aber nirgends wiedergefunden werden.

F. W. Küster.



MITTEILUNGEN ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHEN VERFAHREN ZUR GEWINNUNG DER EDELMETALLE.


n einem Vortrag an die Mitglieder der „Institution of Electrical Engineers" gab C. E. Webber am 27. Jan. d. J. eine Übersicht verschiedener Verfahren zur elektrochemischen Goldgewinnung. Er führte an die Verfahren von Pierre Bagration, J. H. Rae, Breakall und Haycraft, Body, Hannay, Molloy, Carl Pielsticker und Dankwardt und gab dann Einzelheiten über das Verfahren nach Peletan-Clerici, das im Jahre 1894 in den Vereinigten Staaten eingeführt wurde (vergl. Jahrbuch der Elektrochemie). Dasselbe findet sich jetzt auch an anderen Orten im Betrieb, und glauben die Erfinder darin ein ökonomisches Verfahren entdeckt zu haben, besonders zur Gold- und Silbergewinnung aus „tailings" und goldarmen Erzen.

Das Verfahren ist ein einfach-kontinuierliches, d. h. die „tailings" oder zerkleinerten Erze werden mit Wasser gemischt, bis sie einen Brei bilden, in einem Gefäss mit Erregern gerührt, wobei unter Zusatz von Salzen das Gold teilweise mechanisch, teilweise elektrolytisch als Amalgam auf der Quecksilberkathode gewonnen wird.

In seiner einfachsten Form (siehe Fig. 251) besteht der Extraktionsapparat aus einem Bottich mit vertikaler Erregerwelle (*S*), welche zngleich als Anode dient. Der Abstand zwischen der Anode aus Eisenblech (*P*) und der Kathode aus Kupfer-



blech (*M*) kann so reguliert werden, dass beim Umrühren der Brei oder Schlamm langsam fortbewegt wird, also nie auf der Kathode liegen bleibt. Dieser Abstand beträgt etwa 10—16 cm. Der Brei, der bis über die Erregerstäbe (*X*, *X*) steht, wird durch Ansätze (*B*) an den Seiten des Gefässes vor zu grosser Bewegung bewahrt, und so von aussen in die Mitte des Gefässes gebracht, von wo aus alle Teile desselben wieder nach unten, d. h. in den Raum zwischen Anode und Kathode kommen.

Das Rühren darf nur so stark sein, um den Schlamm regelmässig fortzubewegen, ohne aber die *Hg*-Kathode in horizontaler Lage zu stören. In der Praxis findet man, dass die Umdrehungsgeschwindigkeit abhängt von der Dichte des Breies, von der Grösse des Bottichs und von der Anzahl man aber die Oberfläche der *Hg*-Kathode stören würde. In diesem Falle vermindert man die Anzahl der Flügel.

Ein Verhältnis von 3 Teilen Wasser zu 5 Teilen Erz bildet die beste Dichte des Breies. Zum Rühren desselben dienen Holzstäbe (*X X*), welche hoch- oder niedergestellt werden können, bis auf 2,5 cm von der Kathodenoberfläche. Der elektrische Strom muss zwischen 5 und 14 Volt reguliert werden können und die Stromdichte wird am besten zu 16 Amp. per qm gewählt. Bottiche von 2,7 m Durchmesser verarbeiten in 24 Stunden 5 Tonnen. In Anlagen zum Verarbeiten von täglich 200 Tonnen würde man am besten 8 Gruppen von 5 Bottichen aufstellen und den elektrischen Strom in jeder Gruppe mittels Widerständen regulieren.

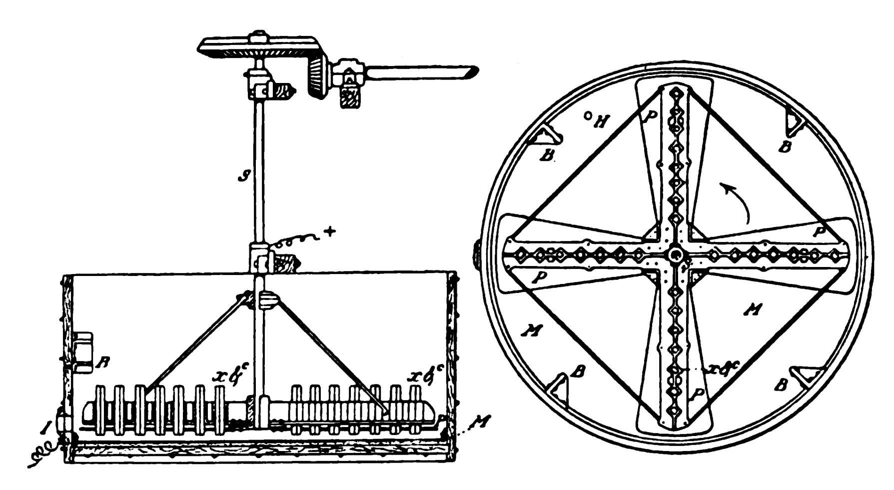


Fig. 251. Fig. 252.

der Flügel (*P*). So muss man oft, um die Geschwindigkeit um 30 % zu reduzieren, die Anzahl der Flügel (*P*) verdoppeln. Bei grösserem Durchmesser des Bottichs müsste natürlich die Umdrehungsgeschwindigkeit vergrössert werden, wobei

Es wurden mit diesem Verfahren Versuche angestellt mit Erzen aus 200 verschiedenen Gruben und folgende Tabelle giebt einige Resultate, woraus ersichtlich ist, dass 75 bis 92 % des Goldes gewonnen wurde:

Namen der Grube	Beschreibung des Erzes	Goldprobe Gramm p. Tonne Erz	Direkt gefällt %	Aus der Lösung gefällt %	Gesamtbetrag d. gewonnenen Goldes %
Rose	Oxydierter Eisenstein mit sehr feinem Gold	15,5	40	50	90
De la Mar	Verwitterter Feldspath und Quarz mit Pyriten	20,1	46	31	77
De la Mar	Verwitterter Feldspath und Quarz mit Pyriten	7,5	55	25	80
Oaxaca	Quarz mit Eisenoxyd und Pyriten	12,4	45	30	75
Bassick tailings	Quarz mit Pyriten und Telluriden	10,5	23	53	76
Baby	Weiches Konglomerat mit Schwefelkies	20,5	64	21	85
Phönix	Quarz mit Talkschiefer	3,7	75	17	92
Le roi	Diorit mit Eisen- und Kupferkies	13,0	57	19	76
Alma	Quarz, Talk und Schwefelkies	28,5	80	9	89
Miller	Oxydierter Eisenstein und Mangan	13,0	60	25	85

In dem Peletan-Clerici-Verfahren hat man weder Auslaugen, Durchsickern noch Cirkulation, sondern nur Bewegen des Breies oder Schlammes. Der Vorgang wird durch Hinzufügung von Kochsalz befördert: man mischt 0,2 bis 1 % des Gesamtgewichts des Erzes an Salz in den Brei. Durch Elektrolyse wird das Kochsalz zersetzt, das freie Natrium wird teilweise mit dem Quecksilber der Kathode amalgamiert, und verbindet sich als Natronlauge auch wieder teilweise mit dem freien Chlor zu Chlornatrium und zu unterchlorigsaurem Natron: $2\,NaHO + 2\,Cl = NaCl + NaClO + H_2O$. Letzteres, wenn nicht in zu grosser Menge vorhanden, ist ein nützliches Oxydationsmittel, hat aber auch den Nachteil, dass es mit dem nachher hinzuzufügenden Cyankalium Kaliumcyanat bildet, das sich leicht zersetzt.

Das freie Chlor verbindet sich zum Teil mit dem Natrium, zum Teil mit den andern Elementen, die im Brei enthalten sind: *S*, *As* *Cu*, *Fe*, *Se*.

Durch Oxydation entstehen dann schweflige, arsenige Säuren, Salze und freie Säuren, z. B. Salzsäure.

$$FeS + 2\,Cl = FeCl_2 + S$$

oder
$$FeS_2 + 2\,Cl = FeCl_2 + 2\,S$$

$$S + NaClO + 4\,Cl + 3\,H_2O = NaHSO_4 + 5\,HCl.$$

Es werden also zuerst die unedlen Metalle mit dem Chlor verbunden; aber auch das Gold wird zum Teil gelöst ($AuCl_3$) und durch Elektrolyse auf der *Hg*-Kathode gefällt. In anderen Verfahren wird Chlor mechanisch beigemengt, in diesem aber auf elektrolytische Weise.

Während der ersten Stunden des Verfahrens, unter Bewegung der Mischung und mit dem elektrischen Strom, werden die schwereren Goldteile, die nicht gelöst werden, zu Boden fallen und vom Quecksilber amalgamiert. In allen solchen Gemengen giebt es auch sogenanntes „Schwebe"-Gold, welches in den Auslauge- und Cirkulations-Verfahren im Schlamm verloren geht. Bei Peletan-Clerici bringt die langsame Bewegung alle diese Teilchen, die nicht gelöst werden, an die Kathode, wo sie absorbiert und amalgiert werden.

Man hat schon lange zugegeben, dass, wenn Natrium dem Quecksilber zugeführt wird, das Amalgamieren des Goldes leichter vor sich geht. Hier wird das Natrium also elektrolytisch erzeugt. Der elektrische Strom und das entstehende Natrium polarisieren die Oberfläche der *Ag*-Kathode stark, wodurch die Gold- und Silberteilchen leichter amalgamiert werden. Das kommt daher, dass nicht nur die Quecksilberoberfläche rein bleibt, d. h. nicht oxydiert wird, sondern dass auch die Potential-Differenz zwischen dem *Ag* und dem Elektrolyt die Spannung an der Oberfläche verändert, wodurch die Metallteilchen besser mit dem Quecksilber in Kontakt kommen.

Ein Überschuss an Säure kann durch Kalk neutralisiert werden. Nachdem, wie oben angedeutet wurde, die übrigen Metallverbindungen in Salze (Chloride) verwandelt worden sind, kann das übrige freie Chlor auch durch Kalk gebunden werden. Diese Vorarbeit mit Kochsalz hilft also zur Trennung der unedeln Metalle der Lösung, verbindet Teile des Golds mit dem freien Chlor und bereitet den Brei für die effektivere Arbeit des Cyankaliums vor. Man neutralisiert die Lösung am besten, gerade bevor das Cyankalium hinzukommt. Natürlich muss von dem Peletan-Verfahren bemerkt werden, dass man gewöhnlich mehr Cyankalium benützt als in anderen Verfahren, da ein Teil desselben von dem unterchlorigsauren Natron oxydiert wird; $NaClO + KCy = NaCl + KCyO$. Ein Überschuss an KCy hat aber den Vorzug, dass das durch Elektrolyse entstehende freie Cyan mit den kleinsten Goldteilchen ein Doppelsalz $AuKCy_2$ bildet, das leicht elektrolysiert wird: $KCy + Au + Cy = KAuCy_2$. Sonst aber ist die Reaktion die Elsner'sche:

$$Au_2 + 4\,KCy + O + H_2O = 2\,KCy, AuCy + 2\,KHO.$$

Während der Elektrolyse muss man vorsichtig beobachten, ob immer genug Cyankalium in der Lösung ist, da sonst $AuCy$ sich bilden und im Schlamm verloren gehen würde.

Wenn Kochsalz und Cyankalium zu gleicher Zeit in der Lösung elektrolysiert werden, so würde sich aus dem freien Chlor und Cyan Cyanchlorid bilden, welches das Gold noch leichter angreift als Cyan.

Zur Zeit baut man in Rossland (British Columbia) ein Werk nach Peletan-Clerici-Methode, in welchem täglich 50 Tonnen verarbeitet werden können.

Aus dem Vorangehenden ist ersichtlich, dass Herr C. E. Webber für das Peletan-Clerici-Verfahren den Anspruch macht, es sei besonders für goldarme Erze am vorteilhaftesten, da es sogar aus dem Schlamm bis auf 90 % des Goldes gewinnt. Das ist in anderen Methoden, welche auf dem einfachen Auslaugen beruhen, unmöglich, da die Cyan-



kaliumlösung den Schlamm nicht ordentlich durchdringen kann.

Was die Gewinnungskosten betrifft, so sind keine Zahlen veröffentlicht worden; von dem Betrieb aber gab Herr Péletan selbst die folgenden Einzelheiten:

Um täglich 100 Tonnen zu verarbeiten, braucht man 20 Bottiche à 2,7 m Durchmesser à 1200 Mk. = 24000 Mk. Nimmt man dazu die nötige Dampfanlage, Dynamos, Rührwerk etc., so beläuft sich die Kapital-Auslage — ohne Zerkleinerungsapparate, Siebe und dergl. — auf etwa 100000 Mk.

An mechanischer Kraft verbraucht man zum Rühren für jeden Bottich $^1/_2$ P.S., wenn der Brei 60% Wasser enthält; also für 100 Tonnen bei täglich 24 Arbeitsstunden = 240 P.S. und Stunden.

An elektrischer Arbeit absorbiert jeder Bottich 7 Volt und 70 Amp., also $^2/_3$ E.P.S.

Arbeitslohn hängt ab vom Lande, in dem das Werk sich befindet. Weissen Arbeitern zahlt man täglich 10 bis 12 Mk.; Eingeborenen nur 2 Mk.

Die Hauptposten zum Verarbeiten von 1 Tonne Erz verlaufen sich auf:

Salze (*KCy*, Kalk und *NaCl*) und Säuren	2,50 Mk. bis 4,00 Mk.,
Arbeiter	0,50 Mk. bis 1,00 Mk.,
Kraft (mechanische u. elektrische) . . .	1,00 Mk. bis 1,50 Mk.,
	4,00 Mk. bis 6,50 Mk.

Von den 270 kg Quecksilber in jedem Bottich gehen etwa 56 gr pro Tonne Erz mechanisch verloren. Ws.



SPRECHSAAL.

Laugencirkulation bei der Kupferraffinerie.

Von der Firma Siemens & Halske, Berlin, geht uns folgende Berichtigung einer Ungenauigkeit in Borchers' „Elektrometallurgie" zu:

Dieselbe betrifft die Luftcirkulation in elektrolytischen Kupferbädern (Seite 184 II. Aufl. genannten Werkes), deren Erfindung den Herren Gebrüder Borchers in Goslar zugeschrieben und mit Recht als eine praktisch wichtige bezeichnet wird.

Diese Art der Luftcirkulation wurde von Werner Siemens 1884 oder 1885 erfunden und zum Heben von Wasser benutzt. Die erste Ausführung, welche einer Reihe von Maschinenbauern im Betrieb gezeigt und als „Geyserpumpe" bezeichnet wurde, bestand darin, dass das Doppelrohr in einen Brunnen gesteckt und durch eine als Luftpumpe eingerichtete Dampfmaschine Luft in das innere Rohr geblasen wurde. Anfang des Jahres 1886, als unsere Firma in dem Kupferwerk von C. Heckmann hier eine elektrolytische Kupferraffinationsanlage einrichtete, wurde diese Art der Cirkulation benutzt. Anfang 1891 kam die von unserer Firma bei Gebr. Borchers in Goslar eingerichtete elektrolytische Kupferraffinationsanlage in Gang, jedoch nicht mit dieser Luftcirkulation, sondern mit Laugecirkulation. Später richteten die Herren Gebr. Borchers diese Luftcirkulation auf ihrer Anlage selbst ein; indessen unterschied sich die Konstruktion nicht wesentlich von der bei C. Heckmann angewendeten.

Noch später wurde die Konstruktion von W. Siemens wesentlich verbessert und nach seinem Tode bei den verschiedensten elektrolytischen Bädern von uns angewendet.

Siemens & Halske, A.-G.

Zinnhaltige Schlacken.

Zu dem Verfahren von E. Bohne in Tostedt, betreffend die Aufschliessung von zinnhaltigen Schlacken vermittelst heisser Schwefelsäure, D. R. P. v. 10. 3. 97 Kl. 40 Nr. 96198, wünscht der Unterzeichnete, welcher längere Zeit auf den Tostedter Zinnwerken thätig war und sich eingehend mit dem Aufschliessen von Schlacken und der elektrolytischen Fällung von Zinn aus der hierbei gewonnenen Lauge beschäftigt habe, folgendes zu bemerken:

„Bohne behauptet die Schlacken bis 0,5—0,8% *Sn* zu extrahieren, was ihm in Wirklichkeit wohl selten oder nie gelungen sein wird. Nach von mir gemachten Analysen betrug der Gehalt an Zinn in dem verbleibenden Rückstand meist noch 1—2 $^1/_2$% Ziun, wobei zu bemerken ist, dass diese Resultate im Laboratorium unter den günstigsten Bedingungen gewonnen wurden. Bei einem Betrieb im Grossen wird der Gehalt im Rückstande noch steigen und fand sich dies in der Praxis bestätigt, indem der Gehalt durchschnittlich 3—5% betrug. Es spielt hierbei die Zusammensetzung der Schlacke mit. Strengflüssige Schlacke schliesst mehr metallisches Zinn ein als leichtflüssige; unter Umständen 2—3 und noch mehr Prozent. Bei schlechtem Ofengange wird auch leicht bei ungenügender Reduktion Zinnoxyd mechanisch in die Schlacke eingeschlossen. Sowohl metallisches Zinn als auch Zinnoxyd werden von heisser Schwefelsäure wenig oder gar nicht angegriffen und finden sich nachher im Rückstande. Auch macht die Trennung des Rückstandes von der Lauge grosse Schwierigkeiten und erscheint es fraglich, ob die Auslaugung einem mehrmaligen Umschmelzen im Kupol-Ofen vorzuziehen ist. Auf die elektrolytische Gewinnung des Zinns aus schwefelsaurer Lauge werde ich demnächst zurückkommen.

Hermann Breuer, Hütteningenieur.

Calciumcarbid.

„In Heft 21 Jahrg. 1897/98 der Zeitschrift für Elektrochemie ist dem Bericht über die V. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft eine Notiz des Herrn Prof. Dr. W. Borchers angefügt, die sich mit den Mitteilungen über die bisherigen Erfahrungen der elektricitäts-



losen Carbidgewinnung, die ich in Nr. 17 von „Kraft und Licht" veröffentlichte, beschäftigt. Mit Rücksicht darauf, dass ich durch die absolut sachliche und ruhige Haltung jenes Referates auch nicht den allergeringsten Anlass zu einem Angriff auf die Arbeiten des Herrn Prof. Borchers auf dem gleichen Gebiete bot, kann ich mich darauf beschränken, die Vergleichung des Tones jener Notiz mit meinem Referate anheim zu geben und Schlussfolgerungen zu ziehen. Da Herrn Prof. Borchers auch mein Buch „Calciumcarbid und Acetylen" als Waffe dienen muss, so kann ich nicht verfehlen zu bemerken, dass sowohl die „Zeitschrift für angewandte Chemie", als auch „Acetylen in Wissenschaft und Industrie", gewiss zwei vollkommen kompetente Blätter, ganz anderer Meinung über das Buch sind. Und dass diese Meinung auch von den Interessenten geteilt wird, geht aus dem raschen Absatz der ersten starken Auflage und der hierdurch bedingten Notwendigkeit einer zweiten Auflage hervor. Nicht ein einziges von den erschienenen Werken gleicher Richtung hat einen solchen Erfolg zu verzeichnen. Die zweite Auflage wird mit denkbar grösster Sorgfalt bearbeitet, und hoffe ich mein bescheidenes Teil zu der Erläuterung der Carbid- und Acetylen-Praxis hierdurch beigetragen zu haben. Dass die litterarische Bearbeitung einer so jungen, sich überstürzend entwickelnden Industrie ein verhältnismässig gefährliches Beginnen ist, beweist am besten die abfällige Kritik des Buches von Perrodil in der amerikanischen Fachpresse, lediglich aus dem Grunde, weil es für Moissan die Palme der Entdeckung des Calciumcarbids verteidigte. Aus dem genau entgegengesetzten Grunde nahm ein Berliner Fachjournal gegen mein Buch Partei. Zu Ausstellungen wird man bei solchen Büchern also leicht Anlass finden, das ist durchaus nicht zu verwundern, aber ich glaube mit gewissenhaftester Hingabe ein zusammenhängendes Bild der jungen Industrie für die Bedürfnisse der Praxis geschaffen zu haben. Dass etwaige Lücken beseitigt werden und auch der historische Teil nach neuerlichem Studium geklärt wird, soll neben der Erweiterung des Buches meine unablässige Sorge und eifrigstes Bestreben bei Fertigstellung der zweiten Auflage sein, die dann hoffentlich auch Herrn Prof Dr. Borchers genügen dürfte.

Düsseldorf, Mai 1898. Liebetanz.

Indem ich ebenfalls auf die von Herrn Liebetanz citierten Stellen und sein mehrfach erwähntes Werk verweise, bemerke ich, dass ich nicht die zukünftigen, sondern die bisherigen litterarischen Erzeugnisse des Herrn Liebetanz kritisiert habe. Von diesen Kritiken kann ich, ohne gegen meine Überzeugung zu handeln, kein Wort zurücknehmen.

Borchers.

BERICHTIGUNG.

Diese Zeitschrift IV, S. 535 muss es in der Abhandlung von H. R. Peters heissen:

Zeile 12 von unten 1. Spalte $\frac{c\, Fe^{\cdot\cdot}}{c\, Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = k$ anstatt $\frac{c\, Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{c\, Fe^{\cdot\cdot}} = k$
„ 13 „ „ „ „Ferroionen" „ „Ferriionen"
„ 14 „ „ „ „Ferriionen" „ „Ferroionen"
„ 17 „ oben 2. Spalte „mass" „ „muss".



HOCHSCHULNACHRICHTEN.

Herr Professor Dr. von Knorre ist unterm 11. Mai d. J. zum etatsmässigen Professor an der k. techn. Hochschule zu Berlin ernannt worden und ist ihm die neu begründete Professur für Elektrochemie vom 1. Juni d. J. ab übertragen worden.

— Die Geheimen Regierungsräte Prof. Intze-Aachen, Prof. Lauenhardt-Hannover und Prof. Slaby-Berlin sind zu Mitgliedern des Herrenhauses auf Lebenszeit berufen.

In den den Genannten von Seiner Majestät zugegangenen Telegrammen ist zum Ausdruck gebracht, dass die Berufung erfolge, weil seine Majestät, um ein Zeugnis dafür abzugeben, wie hoch Allerhöchstderselbe die Entwicklung der modernen exakten Wissenschaften in ihrem Wert für die Hebung unseres Volkes anschlage, beschlossen habe, dass die technischen Hochschulen im Herrenhause vertreten seien.



NEUE BÜCHER.

Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. Von Dr. F. Haber, Privatdozent für technische Chemie an der techn. Hochschule Karlsruhe. Verlag von R. Oldenbourg, München und Leipzig, 1898.

Dem Bestreben des Herrn Verfassers, den Lehren der neueren Elektrochemie mehr Eingang in die Technik zu verschaffen, steht Referent selbstverständlich durchaus sympathisch gegenüber, und erkennt auch den Versuch als einen im allgemeinen gelungenen an. Dem Urteile des Herrn Verfassers, der, wie aus allen seinen Darstellungen hervorgeht, wohl noch nie Gelegenheit hatte, einen grösseren technischen Betrieb zu leiten, kann sich Referent allerdings nicht immer anschliessen, besonders da er stellenweise selbst bei Fragen mehr theoretischen Charakters den Boden der gegebenen Unterlagen verlässt. So wird auf Seite 195 folgendes behauptet: „Inwieweit bei der mittleren Zusammensetzung des deutschen Leuchtgases .... aus dem qualitativen Nachweis der Kohlensäure- und Oxalsäurebildung auf den Ablauf der Reaktion

$$CO + 2\, MnO_2 = CO_2 + Mn_2O_3$$

geschlossen werden darf, steht um so mehr dahin, als hier, wie bei der früheren Anordnung die beobachtete E. M. K. sehr viel kleiner ist, als die von Bucherer für den Prozess $CO + O = CO_2$ berechnete und eine Ursache dafür nicht erkennbar ist."

So viel Referent weiss, ist die obige Reaktion bis jetzt nur von Herrn Haber selbst aufgestellt, nie aber von dem Referenten über das von H. besprochene Gaselement. Referent hat für dieses vielmehr ganz besonders auf die geringe Menge der darin gebildeten Kohlensäure aufmerksam gemacht. Es ist also doch mindestens sehr gewagt, die für den nur in ganz verschwindend kleinem Massstabe neben den übrigen, zum grössten Teile noch unaufgeklärten Reaktionen verlaufenden Prozess $C + O = CO_2$ berechnete E. M. K. hier als Kriterium zu benutzen. Berechnungen auf so willkürlicher Grundlage werden die Lösung eines an sich beachtenswerten Problemes nicht fördern helfen.

Insofern als es dem Herrn Verfasser gelungen ist, zahlreiche dem Techniker geläufige und in grossem Massstabe in



Ausführung begriffene Vorgänge in leicht fasslicher Weise auf Grundlage der neueren Anschauungen zu erklären, freuen wir uns, das vorliegende Buch unseren Fachgenossen empfehlen zu können. B.



NOTIZEN.

Über **Trockenelemente Patent Hellesen** berichtet Nr. 18 der „Nachrichten von Siemens & Halske". Diese von der Firma Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, hergestellten Elemente zeichnen sich durch grosse Beständigkeit, grosses Erholungsvermögen, gute Depolarisation, geringen inneren Widerstand, Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel und vor allem durch eine so ausserordentlich grosse elektrische Leistung aus, wie man sie von Trockenelementen bisher wohl nicht erwartet hat.

Von besonderem Interesse ist das in der vorliegenden Nummer der „Nachrichten" im Wortlaut abgedruckte Zeugnis über eine von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorgenommene Prüfung, sowie die in den Figuren graphisch dargestellten Ergebnisse derselben. Die Elemente werden in sieben verschiedenen Typen hergestellt, von denen die grösseren, Type 1, 2 und 3, als Abbildungen beigefügt sind.

Castner-Kellner Alcali Company. Den Berichten der Direktoren der Castner-Kellner Alcali Company für das letzte Geschäftsjahr, welches mit dem 31. März 1898 abschliesst, entnehmen wir folgende Angaben: Als Ergebnis der ersten Abteilung der neu eingerichteten Werke war ein Nutzen von rund 183000 Mark zu verzeichnen. Bekanntlich arbeitete diese Abteilung mit 1000 Pferdekräften. Obgleich dieselbe schon im März 1897 in Betrieb gebracht war, erreichte sie jedoch ihre volle Ausbeute erst im September dieses Jahres. Der eben erwähnte Nutzen entspricht also einer Arbeitszeit von etwa sieben vollen Monaten.

Die zweite ebenfalls für die Verwertung von 1000 Pferdekräften eingerichtete Abteilung ist jetzt ebenfalls in Betrieb. Die dritte und vierte Abteilung von je 1000 Pferdekräften werden noch im Herbste dieses Jahres in Betrieb genommen werden, so dass dann die Gesamtbetriebskraft des englischen Werkes auf 4000 Pferdekräfte kommt. Die Einrichtung dieser Werke wird in der vollendetsten Weise durchgeführt, und um die letzten Kosten zu decken, hat man beschlossen 5 proz. Hypothekenpfandbriefe in der Höhe von 1600000 Mark als Teil einer Emission von 2 Millionen Mark, rückzahlbar innerhalb dreier Jahre, auszugeben. Die bisherigen Aktionäre haben das Vorrecht bis zum 8. Juni beliebige Mengen dieser Pfandbriefe zu zeichnen. Für einen etwa verbleibenden Rest haben die Direktoren bereits anderweitige Anfragen. Die bisherigen Erfolge veranlassten die Direktion eine im Oktober zu erklärende Interims-Dividende von 8% per Jahr in Aussicht zu stellen.



VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. Ostwald, Leipzig, Linnéstrasse 2—3, zu richten.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstrasse 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 587. Vis, Dr. G. N., Freiburg i. B., Colombistrasse 12.
„ 588. van der Boor, G. W., stud. electrochem., Aachen, Neupforte 16.
„ 589. Engler, Professor Dr. C., Karlsruhe.
„ 590. Shields, Dr. John, London N.W., 79 Balmoral Road Willesden Green.
„ 591. Bradley, Walter M., Chemiker, New Haven, Conn., 1346 Chapel Street, U. S. A.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 648. Elektrochemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich.
„ 649. Siemens & Halske, A.-G., Berlin SW., Markgrafenstrasse 94.
„ 650. Siemens, Wilhelm von, Berlin SW., Markgrafenstrasse 94.

Wiedereingetreten.

Nr. 320. Lepsius, Professor Dr., Griesheim.

Adressenänderungen.

Nr. 355. Lange, Dr. M., jetzt: Amsterdam, Nie Witsenkade 35.
„ 298. Eschellmann, jetzt: Heidelberg, Rohrbacherstrasse 88.
„ 154. Jordis, jetzt: Leipzig, Nürnbergerstrasse 48 II.





Inhaltsverzeichnis.







